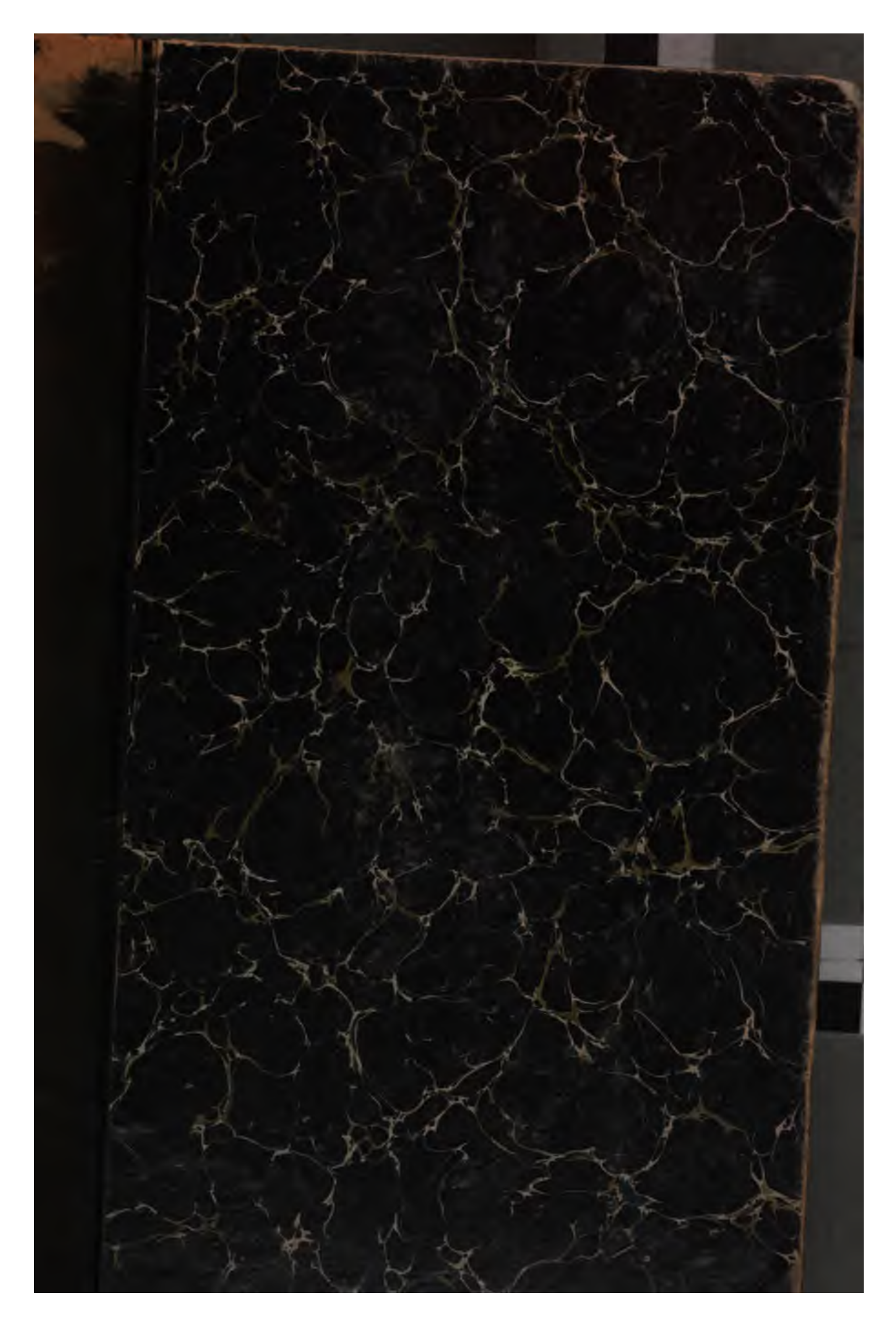

Google



# SITZUNGSBERICHTE

DER

# KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN

## MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

### HUNDERTDRITTER BAND.

WIEN, 1894.
AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

**IN COMMISSION BEI F. TEMPSKY,**
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

# SITZUNGSBERICHTE

DER

# MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN CLASSE

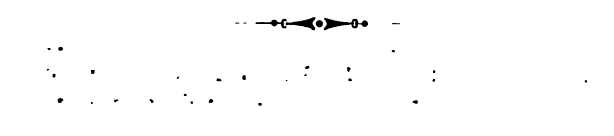
DER KAISERLICHEN

## AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

**CIII. BAND. ABTHEILUNG II. b.**

JAHRGANG 1894. — HEFT I BIS X.

(MIT 5 TAFELN UND 12 TEXTFIGUREN.)




WIEN, 1894.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

**IN COMMISSION BEI F. TEMPSKY,**

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

# INHALT.

## I. SITZUNG VOM 4. JÄNNER 1894.

---

Der Vorsitzende gibt Nachricht von dem am 1. Jänner l. J. erfolgten Ableben des ausländischen correspondirenden Mitgliedes dieser Classe Herrn Professor Dr. Heinrich Hertz in Bonn.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Der Secretär legt die aus dem erschienenen 60. Band (Jahrgang 1893) veranstaltete Collectiv-Ausgabe der Berichte der Commission für Erforschung des östlichen Mittelmeeres (Zweite Reihe), ferner das Heft X (December 1893) der Monatshefte für Chemie vor.

Das k. k. Ministerium für Cultus und Unterricht übermittelt ein im Gesandtschaftswege für die Bibliothek der kaiserl. Akademie eingelangtes Druckwerk: »Études des Gîtes Minéraux de la France«, publicirt im Auftrage des französischen Ministeriums der öffentlichen Arbeiten.

Das Präsidium der mathematischen Gesellschaft an der kaiserl. Universität in Moskau ladet die kaiserl. Akademie zur Theilnahme an der aus Anlass des 25jährigen Bestandes dieser Gesellschaft am 21. Jänner l. J. daselbst stattfindenden feierlichen Sitzung ein.

Das ungarische Central-Bureau für ornithologische Beobachtungen in Budapest zeigt an, dass diese neugegründete Anstalt mit 1. Jänner 1894 ihre Thätigkeit in der Organisirung des Beobachtungsnetzes begonnen hat.

Das w. M. Herr Prof. L. Pfaundler übersendet eine Arbeit aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität in Graz von Prof. Dr. F. Streintz: »Über eine Beziehung zwischen der elektromotorischen Kraft des Daniell-Elementes und dem Verhältnisse des Salzgehaltes seiner Lösungen.«

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. F. Mertens in Graz übersendet eine Abhandlung: »Über die Fundamentalgleichung eines Gattungsbereiches algebraischer Zahlen.«

Herr Prof. Dr. C. Nicoladoni in Innsbruck übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Die Skoliose des Lendensegmentes.« (Fortsetzung.)

Das w. M. Herr Hofrath C. Claus überreicht eine für die Denkschriften bestimmte Abhandlung unter dem Titel: »Zoologische Ergebnisse der Tiefsee-Expedition im östlichen Mittelmeere auf S. M. Schiff »Pola«. III. Die Holocypriden und ihre Entwicklungsstadien. Gesammelt 1890, 1891, 1892, 1893.«

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer überreicht eine Mittheilung von Dr. R. Daublebsky v. Sterneck: »Abzählung der Primzahlen von der Form $100n+1$«.

Der Secretär Herr Hofrath J. Hann überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: »Beiträge zum täglichen Gange der meteorologischen Elemente in den höheren Luftschichten.«

---

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Loewy, M., Recherches sur la détermination des constantes des chlichés photographiques du ciel. Paris, 1893; 4°.

Ministère des Trauvaux publics, Études des Gîtes Minéraux de la France. Publiées sous les auspices de M. le Ministre de Travaux publics par le Service des Topo-

graphies souterraines. Bassin houiller et permin d'Autun et d'Épinac. Fascicule IV. Flore Fossilie. II[me] Partie par B. Renault. (Atlas). Paris, 1893; 4°.

Mayor, A., Louis Agassiz, sa vie et sa correspondance. Traduit de l'Anglais. (Orné d'un portrait d'Agassiz.) Neuchâtel, 1887; 8°.

Vincenti Giuseppe. La Fonografia universale Michela e la Fono-Telegrafia universale Vincenti. Torino 1893; Folio.

---

## I. SITZUNG VOM 4. JÄNNER 1894.

---

Der Vorsitzende gibt Nachricht von dem am 1. Jänner l. J. erfolgten Ableben des ausländischen correspondirenden Mitgliedes dieser Classe Herrn Professor Dr. Heinrich Hertz in Bonn.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Der Secretär legt die aus dem erschienenen 60. Band (Jahrgang 1893) veranstaltete Collectiv-Ausgabe der Berichte der Commission für Erforschung des östlichen Mittelmeeres (Zweite Reihe), ferner das Heft X (December 1893) der Monatshefte für Chemie vor.

Das k. k. Ministerium für Cultus und Unterricht übermittelt ein im Gesandtschaftswege für die Bibliothek der kaiserl. Akademie eingelangtes Druckwerk: »Études des Gîtes Minéraux de la France«, publicirt im Auftrage des französischen Ministeriums der öffentlichen Arbeiten.

Das Präsidium der mathematischen Gesellschaft an der kaiserl. Universität in Moskau ladet die kaiserl. Akademie zur Theilnahme an der aus Anlass des 25jährigen Bestandes dieser Gesellschaft am 21. Jänner l. J. daselbst stattfindenden feierlichen Sitzung ein.

Das ungarische Central-Bureau für ornithologische Beobachtungen in Budapest zeigt an, dass diese neugegründete Anstalt mit 1. Jänner 1894 ihre Thätigkeit in der Organisirung des Beobachtungsnetzes begonnen hat.

# SITZUNGSBERICHTE

DER

# KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

## MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIII. BAND. I. HEFT.

ABTHEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

## I. SITZUNG VOM 4. JÄNNER 1894.

Der Vorsitzende gibt Nachricht von dem am 1. Jänner l. J. erfolgten Ableben des ausländischen correspondirenden Mitgliedes dieser Classe Herrn Professor Dr. Heinrich Hertz in Bonn.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Der Secretär legt die aus dem erschienenen 60. Band (Jahrgang 1893) veranstaltete Collectiv-Ausgabe der Berichte der Commission für Erforschung des östlichen Mittelmeeres (Zweite Reihe), ferner das Heft X (December 1893) der Monatshefte für Chemie vor.

Das k. k. Ministerium für Cultus und Unterricht übermittelt ein im Gesandtschaftswege für die Bibliothek der kaiserl. Akademie eingelangtes Druckwerk: »Études des Gîtes Minéraux de la France«, publicirt im Auftrage des französischen Ministeriums der öffentlichen Arbeiten.

Das Präsidium der mathematischen Gesellschaft an der kaiserl. Universität in Moskau ladet die kaiserl. Akademie zur Theilnahme an der aus Anlass des 25jährigen Bestandes dieser Gesellschaft am 21. Jänner l. J. daselbst stattfindenden feierlichen Sitzung ein.

Das ungarische Central-Bureau für ornithologische Beobachtungen in Budapest zeigt an, dass diese neugegründete Anstalt mit 1. Jänner 1894 ihre Thätigkeit in der Organisirung des Beobachtungsnetzes begonnen hat.

Das w. M. Herr Prof. L. Pfaundler übersendet eine Arbeit aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität in Graz von Prof. Dr. F. Streintz: »Über eine Beziehung zwischen der elektromotorischen Kraft des Daniell-Elementes und dem Verhältnisse des Salzgehaltes seiner Lösungen.«

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. F. Mertens in Graz übersendet eine Abhandlung: »Über die Fundamentalgleichung eines Gattungsbereiches algebraischer Zahlen.«

Herr Prof. Dr. C. Nicoladoni in Innsbruck übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Die Skoliose des Lendensegmentes.« (Fortsetzung.)

Das w. M. Herr Hofrath C. Claus überreicht eine für die Denkschriften bestimmte Abhandlung unter dem Titel: »Zoologische Ergebnisse der Tiefsee-Expedition im östlichen Mittelmeere auf S. M. Schiff »Pola«. III. Die Holocypriden und ihre Entwicklungsstadien. Gesammelt 1890, 1891, 1892, 1893.«

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer überreicht eine Mittheilung von Dr. R. Daublebsky v. Sterneck: »Abzählung der Primzahlen von der Form $100n+1$«.

Der Secretär Herr Hofrath J. Hann überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: »Beiträge zum täglichen Gange der meteorologischen Elemente in den höheren Luftschichten.«

---

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Loewy, M., Recherches sur la détermination des constantes des chlichés photographiques du ciel. Paris, 1893; 4°.

Ministère des Trauvaux publics, Études des Gîtes Minéraux de la France. Publiées sous les auspices de M. le Ministre de Travaux publics par le Service des Topo-

graphies souterraines. Bassin houiller et permin d'Autun et d'Épinac. Fascicule IV. Flore Fossilie. II^me Partie par B. Renault. (Atlas). Paris, 1893; 4⁰.

Mayor, A., Louis Agassiz, sa vie et sa correspondance. Traduit de l'Anglais. (Orné d'un portrait d'Agassiz.) Neuchâtel, 1887; 8⁰.

Vincenti Giuseppe. La Fonografia universale Michela e la Fono-Telegrafia universale Vincenti. Torino 1893; Folio.

## II. SITZUNG VOM 11. JÄNNER 1894.

Das k. k. Finanzministerium übermittelt ein Exemplar der von demselben verfassten Tabellen zur Währungs-Statistik.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. J. Wiesner übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Pflanzenphysiologische Mittheilungen aus Buitenzorg.« I. II.

Herr Professor Dr. L. Weinek, Director der k. k. Sternwarte in Prag, übermittelt weitere Fortsetzungen seiner neuesten Mondarbeiten.

Herr Prof. Dr. J. Finger in Wien übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: »Das Potential der inneren Kräfte und die Beziehungen zwischen den Deformationen und den Spannungen in elastisch isotropen Körpern bei Berücksichtigung von Gliedern, die bezüglich der Deformationselemente von dritter, beziehungsweise zweiter Ordnung sind«.

Die Herren Professoren Dr. J. Mauthner und Dr. W. Suida in Wien übersenden eine gemeinsam ausgeführte Arbeit unter dem Titel: »Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins« (I. Abhandlung).

Herr Prof. Dr. R. v. Lendenfeld in Czernowitz übersendet als Anhang zu seiner Abhandlung: »Tetractinelliden der Adria« eine Mittheilung über die Lithistiden.

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht eine im I. chemischen Universitäts - Laboratorium in Wien von den

Herren Dr. J. Herzig und Th. v. Smoluchowski ausgeführte Arbeit: »Zur Kenntniss des Aurins«.

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Wien überreicht eine Abhandlung: »Über die Anzahl der Darstellungen einer ganzen Zahl durch gewisse Formen«.

Herr J. Liznar, Adjunct der k. k. Centralanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus in Wien, überreicht den fünften und zugleich letzten vorläufigen Bericht über die im verflossenen Sommer von ihm ausgeführten erdmagnetischen Messungen.

---

# Zur Kenntniss des Aurins

von

**J. Herzig** und **Th. v. Smoluchowski.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Schon vor längerer Zeit hat der Eine von uns[1] darauf aufmerksam gemacht, dass das Acetylaurin, sowie die Acetylrosolsäure einer erneuerten gründlichen Bearbeitung bedürfen, da die hiefür geltenden Constitutionsformeln sehr unwahrscheinlich sind. Diese Verbindungen werden als Additionsproducte von Essigsäure-Anhydrid und Aurin, respective Rosolsäure betrachtet, und es ist wohl nicht gut denkbar, dass bei einer Acetylirung eine Addition von Anhydrid stattfinde, ohne dass die beiden vorhandenen Hydroxylwasserstoffe ersetzt werden. Das genaue Studium dieser Verbindungen, welches daraufhin unternommen wurde, ergab zwar ein analytisch ganz klares Resultat, aber die Erklärung desselben im Sinne der jetzt herrschenden Auffassung von der Constitution des Aurins bietet grosse Schwierigkeiten, und zwar schon desshalb, weil die Frage nach der Configuration dieser Körper in naher Beziehung steht zu den Problemen, welche in der Rosanilin- und Auringruppe zu den schwierigsten gehören, und deren Discussion noch jetzt nicht ganz abgeschlossen ist. Obwohl wir die Constitution der Acetylderivate noch nicht ganz sicher ermittelt haben, wollen wir doch unsere bisherigen Resultate hiemit bekanntgeben, da seit der oben citirten Publication schon einige Zeit verstrichen ist und wir uns dieses Arbeitsgebiet sichern möchten.

---

[1] Monatshefte für Chemie, XIII, S. 4[illegible].

Das Acetylaurin wurde zuerst von Graebe und Caro[1] dargestellt. In der Folge haben Dale und Schorlemmer[2] dieselbe Verbindung erhalten. Endlich hat auch Zulkowsky[3] das Acetylaurin in Händen gehabt. Caro und Graebe geben den Schmelzpunkt bei 159—160° an, während Dale und Schorlemmer denselben bei 168° fanden. Die von Caro und Graebe angeführten Analysen stimmen mit ihrer Auffassung ganz gut überein, während einige der Analysen von Dale und Schorlemmer im Kohlenstoffgehalte gegen die theoretisch geforderte Zahl eine Differenz von nahezu einem Percent ergeben.

| | Berechnet für $C_{19}H_{14}O_3+(C_2H_3O)_2O$ | Caro und Graebe | | Dale und Schorlemmer | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C... | 70·41 | 70·50 | 70·16 | 69·69 | 69·88 | 70·18 | 69·57 |
| H... | 5·10 | 5·45 | 5·43 | 5·70 | 5·38 | 5·40 | 5·18 |

Die von Zulkowsky publicirten Zahlen stimmen mit denen von Caro und Graebe besser überein.

Wir haben nun das Acetylaurin wiederholt dargestellt und dasselbe einer gründlichen Reinigung und Analyse unterworfen. Dabei hatten wir Aurine verschiedener Provenienz zur Verfügung, welche aber allerdings sämmtliche nach dem Verfahren von Zulkowsky dargestellt waren. Herr Prof. Zulkowsky war ausserdem so liebenswürdig, uns zum Vergleich ein reines, von ihm selbst dargestelltes Aurin zu überlassen, wofür wir ihm hiemit unseren besten Dank abstatten.

Die Resultate, die wir beim Studium dieser Verbindungen erhalten haben, sind folgende.

Den Schmelzpunkt des Acetylaurins fanden wir übereinstimmend mit Dale und Schorlemmer bei 168—169°. Bei oftmaligem Umkrystallisiren steigt er noch ein wenig und wird bei 171—172° ganz constant.

Was unsere Analysenbefunde betrifft, so sind die von uns erhaltenen Zahlen für den Kohlenstoffgehalt noch niederer als alle bis jetzt von den bereits oben citirten Autoren gefundenen

[1] Berl. Ber., XI, 1122.
[2] Ann. der Chemie, 196, S. 84.
[3] Ann. der Chemie, 202, S. 191.

Werthe, so zwar, dass wir gezwungen sind, dem Acetylaurin eine andere Zusammensetzung zuzuschreiben als die bisher geltende.

Die Analysen der Präparate verschiedener Provenienz lieferten nämlich folgende Daten:

I. 0·2754 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6973 *g* Kohlensäure und 0·1262 *g* Wasser.

II. 0·2473 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6226 *g* Kohlensäure und 0·1151 *g* Wasser.

III. 0·2440 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6183 *g* Kohlensäure und 0·1100 *g* Wasser.

IV. 0·2395 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6062 *g* Kohlensäure und 0·1117 *g* Wasser.

V. 0·2350 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5952 *g* Kohlensäure und 0·1098 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | I. | II. | III. | IV. | V. |
|---|---|---|---|---|---|
| C...... | 69·05 | 68·67 | 69·11 | 69·03 | 69·08 |
| H...... | 5·09 | 5·17 | 5·01 | 5·20 | 5·19 |

Aus nachstehender Zusammenstellung ist zu ersehen, dass diese Zahlen viel besser auf die Formel $C_{25}H_{22}O_7$ als auf die alte mit $C_{23}H_{20}O_6$ übereinstimmen.

| | Berechnet für $C_{23}H_{20}O_6$ | Berechnet für $C_{25}H_{22}O_7$ | Mittel der gefundenen Zahlen |
|---|---|---|---|
| C...... | 70·41 | 69·12 | 68·98 |
| H...... | 5·10 | 5·07 | 5·13 |

Beide Formeln, $C_{23}H_{20}O_6$ und $C_{25}H_{22}O_7$, haben das gemeinsam, dass sie sich von einem Körper $C_{19}H_{16}O_4$ durch Acetylirung ableiten lassen, während das Aurin die Formel $C_{19}H_{14}O_3$ besitzt. Durch den Eintritt zweier Acetylgruppen in das Molekül $C_{19}H_{16}O_4$ erhält man die bisher geltende Formel des Acetylaurins $C_{23}H_{20}O_6$, die neue Formel $C_{25}H_{22}O_7$ verlangt hingegen den Austausch von drei Wasserstoffatomen gegen Acetylgruppen.

Der Gedanke, durch Bestimmung der Acetyle die neue Formel noch besser als durch Analyse zu stützen, lag daher

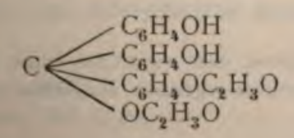
sehr nahe. Von allen üblichen Methoden zur Acetylbestimmung konnte a priori nur die durch die Destillation in Betracht kommen. Leider gab auch diese nicht sichere Zahlen insofern, als beim Überdestilliren der gebildeten Essigsäure kein scharfes Ende zu erreichen war, so zwar, dass die Flüssigkeit immer noch eine Spur von Ätzkali neutralisirte. Es scheint, als ob sich das Aurin bei der Einwirkung concentrirter Säuren spurenweise unter Bildung saurer flüchtiger Körper zersetzen würde. Wie weit die von uns ausgeführten Acetylbestimmungen trotzdem als für das Vorhandensein dreier Acetylgruppen beweisend angesehen werden können, möge man aus folgender Zusammenstellung schliessen.

Angewandte Substanz: 1·2440 *g*, Titre der Kalilauge 0·0044 *g* KOH.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| I. Destillat, | 100 $cm^3$, | verlangte | 70·2 $cm^3$ | Kalilauge, |
| II. » | 100 $cm^3$, | » | 30·0 $cm^3$ | » |
| III. » | 100 $cm^3$, | » | 10·2 $cm^3$ | » |
| IV. » | 100 $cm^3$, | » | 4·0 $cm^3$ | » |
| V. » | 250 $cm^3$, | » | 1·0 $cm^3$ | » |

Die Destillate VI, VII und VIII zu je 250 $cm^3$ verlangten 0·7, 0·5 und 0·8 $cm^3$ Kalilauge. Berechnet man die Essigsäure aus den Destillaten I, II, III und IV, so ergibt sich die Zahl 43·3 in Percenten, während die Formel $C_{25}H_{22}O_7$ für drei Acetylgruppen 41·49% Essigsäure erfordert. Weitere zwei Versuche, wobei wir unter denselben Verhältnissen ganz ähnliche Resultate erzielten, wollen wir nicht des Näheren anführen. Es soll nun keineswegs behauptet werden, dass die gefundenen Zahlen absolut beweisend sind, wenn man aber bedenkt, dass die alte Formel für zwei Acetylgruppen 30·61% Essigsäure verlangt, so kann man doch wohl sagen, dass die von uns erhaltenen Zahlen eher für die Richtigkeit der neuen, als für die der alten Formel sprechen.

Die Autoren, die zuerst Acetylaurin dargestellt und ihm folgende Constitutionsformel



zugeschrieben haben, lösten das Aurin in der Kälte oder höcl stens bei Wasserbadtemperatur in Anhydrid auf. Es lag dahe für sie immerhin die Möglichkeit vor, dass bei der weitere Einwirkung von Essigsäure-Anhydrid zumal bei höherer Ten peratur auch eine Substitution der Hydroxylwasserstoffe eir treten werde. Dies ist nun nach unseren Erfahrungen nicht de Fall. Wir erhielten das Acetylaurin durch Kochen des Aurir mit Anhydrid und Natriumacetat und konnten uns davon übe zeugen, dass durch neuerliche Behandlung des fertigen Acety aurins mit Anhydrid und Natriumacetat keine weitere Substitu tion vor sich geht. Auch Acetylchlorid bei 150° im Rohr ist ohn Einwirkung auf das Acetylaurin. Man kann daher im Acety aurin keine freie Hydroxylgruppe annehmen. Damit stimn auch die Thatsache überein, dass man diese Verbindungen sel lange mit verdünnter Kalilauge schütteln kann, ohne dass si sich lösen.

Wir wollen es aber nicht zu bemerken unterlassen, das auch wir die von Caro und Graebe erwähnte leichte Versei barkeit beobachteten. Acetylaurin wurde in der Kälte mit Alk hol befeuchtet, eine concentrirte alkoholische Lösung von Ka hinzugefügt, dann sofort mit viel Wasser verdünnt, wobei sic momentan Alles gelöst hat. Beim Ansäuern mit Essigsäu schied sich alsbald ein rother Körper aus, der nach dem Abfi triren, Waschen und Trocknen sich bei der Analyse als nahez reines Aurin erwies.[1]

0·2530 *g* bei 110° getrockneter Substanz ergaben 0·7221 Kohlensäure und 0·1110 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{19}H_{14}O_3$ | Berechnet für $C_{19}H_{13}O_3(OC_2H_3O)$ |
|---|---|---|---|
| C | 77·84 | 78·62 | 75·67 |
| H | 4·87 | 4·82 | 5·10 |

[1] Es sei hervorgehoben, dass wir oft aus einem durch Verseifung erha tenen Aurin das Acetylproduct regenerirt und immer denselben Körper wied bekommen haben.

Durch die Versuche von Ackermann[1] ist die Anwesenheit zweier Hydroxylgruppen im Aurin sicher nachgewiesen. Das Acetylaurin enthält nun, wie bereits oben erwähnt, gar kein freies Hydroxyl mehr. Es muss daher consequenterweise im Acetylderivat von der Formel $C_{25}H_{22}O_7$ der Rest des Diacetylaurins $C_{23}H_{18}O_5$ präformirt vorhanden sein. Bei Gegenüberstellung dieser beiden Formeln sieht man, dass der Körper $C_{25}H_{22}O_7$ angesehen werden könnte als eine lose moleculare Verbindung von Diacetylaurin und Essigsäure. In der That kennt man solche Verbindungen des Aurins mit anorganischen und organischen Säuren, so dass die Annahme einer molecularen Verbindung bei oberflächlicher Betrachtung ganz plausibel erscheint. Geht man aber auf die Sache näher ein, so muss diese Erklärung als sehr unwahrscheinlich fallen gelassen werden. Die Gründe, die dagegen sprechen, sind wesentlich folgende:

Dale und Schorlemmer,[2] denen wir das Studium der Salze des Aurins verdanken, haben schon bemerkt, dass die Salze des Aurins mit Säuren die rothe Farbe des Aurins besitzen, während die Verbindungen mit den Bisulfiten und dem Essigsäure-Anhydrid farblos sind wie Leukaurin oder Hydrocyanaurin. »Es scheint demnach«, heisst es weiter, »dass die chemische Constitution der Glieder beider Gruppen verschieden ist.« Diese beiden Gruppen unterscheiden sich aber ausserdem auch noch dadurch, dass die Verbindungen mit Säuren ausserordentlich leicht zersetzlich sind, während die anderen Substanzen sich als stabiler erweisen. Salzsäure und Schwefelsäure lassen sich beispielsweise aus ihren Verbindungen mit dem Aurin schon durch kaltes Wasser wegwaschen, während das Acetylaurin selbst mit kochendem Wasser behandelt werden kann, ohne auch nur eine Spur Essigsäure zu liefern. Ebensowenig lässt sich die Essigsäure durch directes Erhitzen entfernen, da selbst die geschmolzene Verbindung noch keine Änderung in ihrer Zusammensetzung erlitten hat. Mit Bezug auf die Farblosigkeit des Acetylaurins könnte man vielleicht

[1] Berl. Ber., XVII, S. 1627.

[2] Ann. Chem. Pharm., 196, S. 90.

noch den Einwand erheben, dass ja möglicherweise schon das Diacetylaurin farblos ist, und dass dann selbstverständlich auch die Essigsäureverbindung desselben farblos sein muss. Aber auch dagegen lässt sich ein allerdings nicht ganz vollgiltiges Argument erbringen, indem die von Ackermann dargestellten Dialkyläther des Tetrabrom- und Tetranitroaurins nicht farblos sind. Immerhin glauben wir im Rechte zu sein, wenn wir der Ansicht von Dale und Schorlemmer beipflichten und daraus den Schluss ziehen, dass das Acetylaurin ähnlich constituirt sein muss wie Leukaurin und Hydrocyanaurin.

Vom obigen Gesichtspunkte aus bieten sich für die Constitution des Acetylaurins zunächst zwei Möglichkeiten dar, welche sich mit Zugrundelegung der Aurinformel von Nietzki folgendermassen entwickeln lassen. Ist das Aurin nach Schema I zusammengesetzt, so könnte das Acetylaurin entweder nach Schema II oder III constituirt sein:

I.: $C_6H_4OH$, $C_6H_4OH$ — C = C — CH, CH / CH, CH — CO

II.: $C_6H_4OAc$, $C_6H_4OAc$ — CH — COAc — CH, CH / CH, CH — CO

III.: $C_6H_4OAc$, $C_6H_4OAc$ — C(OH) — C — CH, CH / CH, CH — COAc

Die Formel II enthält gar kein freies Hydroxyl mehr und damit wäre erklärt, warum das Acetylaurin in Kali unlöslich ist und wesshalb alle Versuche, eine weitere Acetylgruppe in das Molekül einzuführen, missglückt sind. Andererseits müsste man, um den Parallelismus mit den Leukoverbindungen aufrecht halten zu können, annehmen, dass das Wesentliche an der Bildung der Leukoverbindungen nicht die Umwandlung des Chinonsauerstoffes in die Hydroxylgruppe, sondern die Aufhebung der doppelten Bindung beim Methankohlenstoff ist. Diese Annahme scheint uns aber nach allen in der Literatur vorliegenden Beobachtungen unwahrscheinlich und unstatthaft.

Bei Formel III fällt die obenerwähnte Schwierigkeit vollkommen hinweg, da wir es hier in der That mit einem Körper

zu thun haben, der ganz analog den Leukoverbindungen zusammengesetzt ist. Allein auch diese Formel erscheint uns nicht genügend sicher, weil in derselben ein freies Hydroxyl vorkommt und das gesammte Verhalten des Acetylaurins dafür zu sprechen scheint, dass kein durch Acetyl ersetzbares Wasserstoffatom in dieser Verbindung vorhanden ist. Allerdings sind die Carbinolverbindungen der complicirteren Triphenylmethanderivate nicht so gründlich studirt, um den Schluss als ganz unmöglich erscheinen zu lassen, dass sich einige Carbinolverbindungen beim Acetyliren so verhalten könnten, wie es bei manchen Verbindungen bei der Behandlung mit Kali und Jodalkyl nach den Beobachtungen von Graebe,[1] Kostanecki[2] und Herzig[3] der Fall ist. Besagte Autoren fanden, dass bestimmte Substanzen, welche sicherlich Hydroxylgruppen enthalten, sich sehr schwer oder auch gar nicht alkyliren lassen.

Bevor wir aber in der Discussion weiter schreiten, möchten wir eines Versuches erwähnen, der eine Entscheidung zwischen Formel II und III herbeiführen sollte. Der Gedankengang, der uns dabei geleitet hat, war folgender. Das Chinonsauerstoffatom ist im Aurin durch Wasserstoff leicht in die Hydroxylgruppe umzuwandeln. Nun enthält das Schema II noch die intacte Carbonylgruppe, während sie in der Formel III nicht mehr vorhanden ist.

Man sollte daher denken, dass ein Körper nach Schema II unter Bildung einer neuen Hydroxylgruppe reducirbar wäre, während dies nach Formel III nicht der Fall sein könnte. Acetylaurin wurde daher der Einwirkung von Zinkstaub in essigsaurer Lösung unterworfen, und zwar ging die Einwirkung zuerst in der Kälte vor sich und erst dann wurde die Reaction am Wasserbade zu Ende geführt. Nachdem sich kein Wasserstoff mehr entwickelt hatte, wurde die Reactionsmasse in Wasser eingetragen und die ganze Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterliess nach dem Abdestilliren eine weisse, krystallinische Masse, welche mehrfach aus absolutem Alkohol umkrystallisirt den constanten Schmelzpunkt 136—137° besass.

[1] Ann. der Chemie, 269, S. 301.

[2] Monatshefte für Chemie, XII, S. 320.

[3] Monatshefte für Chemie, V, S. 72; IX, S. 548; XII, S. 161 und 177

Es ist dies derselbe Schmelzpunkt, den Graebe[1] für das Tri acetylleukaurin angibt und den wir bei derselben Verbindun; zu beobachten bisher oft Gelegenheit hatten. Die mit dem Körpe ausgeführten Analysen zeigten, dass hier in der That Triacetyl leukaurin vorliegt.

I. 0·2182 *g* bei 100° getrockneter Substanz ergaben 0·5740, Kohlensäure.

II. 0·2227 *g* bei 100° getrockneter Substanz ergaben 0·5873, Kohlensäure und 0·1077 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | Berechnet |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | für $C_{25}H_{22}O_6$ |
| C | 71·75 | 71·92 | 71·77 |
| H | —[2] | 5·38 | 5·26 |

Für die Constitution des Acetylaurins hat dieser Versucl schon desshalb eine grosse Bedeutung, weil er der schlagendst Beweis für die Anwesenheit von drei Acetylgruppen in dem selben ist. Weiterhin ist dadurch sicher festgestellt, dass di drei Acetylgruppen im Acetylaurin dieselbe Stellung habe müssen wie im Acetylleukaurin, und darum erscheinen all bereits behandelten möglichen Fälle bis auf Schema III höchs unwahrscheinlich und müssen daher fallen gelassen werden.

Wir müssen aber zum Schlusse noch zwei weitere Mög lichkeiten in Betracht ziehen, deren Beurtheilung schon dess halb grosse Schwierigkeiten verursacht, weil wir das Verhalte analoger Verbindungen fast gar nicht kennen. Diese beiden mög lichen Fälle mögen durch Schema IV und V verdeutlicht werde

$C_6H_4OAc$, $C_6H_4OAc$ — C = C — CH, CH, CH, CH — C(OH)(OAc)

IV.

$C_6H_4OAc$, $C_6H_4OAc$ — C — O — C — CH, CH, CH, CH — C(H)(OAc)

V.

[1] Berl. Ber., XI, S. 1117.

[2] Die Bestimmung des Wasserstoffes ist verunglückt.

Formel IV enthält wieder eine freie Hydroxylgruppe, allein wenn wir schon bei der Carbinolformel die Möglichkeit nicht ausgeschlossen haben, dass eine derartige Hydroxylgruppe sich anders gegen Acetyl verhalten könnte wie gewöhnlich, so können wir dies mindestens mit derselben Wahrscheinlichkeit auch hier thun. Ein weiterer Einwand gegen diese Formel wäre der, dass die doppelte Bindung beim Methankohlenstoff nicht aufgehoben erscheint, wodurch der Parallelismus mit den Leuko- und Hydrocyanverbindungen gestört wäre.

Gegen das Schema V lässt sich gar kein Einwand erheben, da sich dasselbe mit den bisher von uns ermittelten Thatsachen in jeder Beziehung in Einklang bringen lässt. Allerdings konnten wir leider auch keinen directen stricten Beweis für diese Formel erbringen.

Bei der Reduction des Acetylaurins zu Acetylleukaurin müsste sowohl bei IV als wie bei V eine Wanderung des Wasserstoffes vom Chinon- zum Methankohlenstoff und eine subsequente Verschiebung der doppelten Bindungen stattfinden, da das Leukaurin schon mit Rücksicht auf die Hydrocyanverbindungen[1] folgende Constitution

$$
\begin{array}{ccccc}
C_6H_4OH & \searrow & & \swarrow & C_6H_4OH \\
 & & CH & & \\
 & & | & & \\
 & & C & & \\
 & CH & \diagup \;\; \diagdown\!\!\diagdown & CH & \\
 & \| & & | & \\
 & CH & \diagdown \;\; \diagup\!\!\diagup & CH & \\
 & & COH & & 
\end{array}
$$

besitzen muss.

So wären wir denn zu drei Formeln des Acetylaurins gelangt, mit welchen wir die einigermassen plausiblen Fälle erschöpft zu haben glauben. Wir sind heute nicht in der Lage, uns mit Bestimmtheit für die eine oder die andere Formel auszusprechen, weil uns dazu weder die Beobachtungen anderer Autoren, noch unsere eigenen Versuche die Mittel liefern.

Wir wollen nun das rein thatsächliche Material, welches wohl kaum modificirt werden wird, hier kurz zusammenstellen.

[1] Fischer und Jennings, Berl. Ber., XXVI, S. 2221.

1. Das Acetylaurin leitet sich nicht vom Aurin ($C_{19}H_{14}O_3$), sondern von einem Körper $C_{19}H_{16}O_4$ ab, liefert aber trotzdem bei der Verseifung Aurin.

2. Bei der Reduction liefert Acetylaurin Triacetylleukaurin. Es enthält demnach drei Acetylgruppen, was auch mit dem Befunde bei der Analyse sehr gut übereinstimmt Diese drei Acetylgruppen haben dieselbe Stellung wie im Triacetylleukaurin.

3. Eine freie Hydroxylgruppe ist im Acetylaurin nach den gewöhnlichen Methoden nicht nachweisbar.

---

Nach den in der Literatur vorliegenden Angaben kann man ganz bestimmt voraussetzen, dass ganz dieselben Verhältnisse auch bei den anderen Aurinen vorliegen, und wir gedenken auch die Rosolsäure in den Kreis unserer Betrachtungen zu ziehen. Ausserdem wird unser Streben dahingehen, uns durch das Studium einiger für diesen Zweck besonders geeigneter Carbinolbasen Klarheit über die Functionen des Carbinolhydroxyls bei den complicirten Triphenylmethanderivaten zu verschaffen.

---

Zum Schlusse möchten wir noch eines Umstandes gedenken, der mit unserer eigentlichen Frage nur in ganz losem Zusammenhange steht. Es ist bereits erwähnt worden, dass Caro und Graebe den Schmelzpunkt des Acetylaurins bei 159—160° fanden, während die späteren Autoren einen wesentlich höheren Schmelzpunkt beobachten konnten (168—169°, 170—172°). Man konnte daher denken, dass Caro und Graebe ein nicht ganz reines Präparat in Händen hatten. Dies ist nicht der Fall. Prof. Graebe, dem wir hiemit unseren Dank abstatten, hatte die Güte, uns eine kleine Probe seines alten Präparates einzusenden, und wir konnten uns überzeugen, dass dasselbe constant bei 157—158° schmilzt trotz wiederholter Reinigung und mehrfachen Umkrystallisirens. Wir haben dann das alte Präparat nochmals mit Anhydrid und Natriumacetat behandelt, und wieder erhielten wir denselben Körper vom Schmelzpunkt 157—158°. Bei dieser Gelegenheit haben wir die Verbindung

so oft aus Alkohol umkrystallisirt, dass wir von 3·5 *g* nur 0·2 *g* erhielten, während 3·3 *g* in die Laugen gegangen waren, und trotzdem hat sich der Schmelzpunkt nicht geändert. Es ist also kein Zweifel, dass wir es hier mit einem Körper zu thun haben, der mit dem Acetylaurin nicht identisch ist. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen deuten darauf hin, dass ein Methylaurin vorliegt.

I. 0·2642 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6735 *g* Kohlensäure und 0·1224 *g* Wasser.

II. 0·2445 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6244 *g* Kohlensäure und 0·1125 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden I. | Gefunden II. | Berechnet für $C_{26}H_{24}O_7$ | Berechnet für $C_{25}H_{22}O_7$ |
|---|---|---|---|---|
| C ..... | 69·52 | 69·65 | 69·64 | 69·12 |
| H ..... | 5·15 | 5·12 | 5·35 | 5·07 |

Diese Vermuthung lässt sich aber nicht als ganz sicher hinstellen, da die Differenz in den theoretischen Zahlen eine zu geringe ist. Thatsache ist, dass wir aus einem Aurin, welches durch Verseifung des Acetylproductes vom Schmelzpunkte 170° entstanden war, das Acetylleuko- und das Acetylhydrocyanderivat dargestellt haben und dass diese beiden Derivate genau den Schmelzpunkt besassen, wie ihn Graebe für die entsprechenden Verbindungen selbst gefunden hat. Es ist daher nicht ganz unmöglich, dass den beiden Autoren gerade beim Acetylaurin ein Methylaurin in die Hände gekommen. Ein Versuch, aus einem kleinen Rest des Acetylaurins von Graebe das Acetylhydrocyanderivat darzustellen, ist uns leider missglückt.

# Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins

von

**J. Mauthner** und **W. Suida.**

(I. Abhandlung.)

(Mit 2 Textfiguren.)

Über die chemische Natur des Cholesterins ist nur wenig bekannt. Ein Überblick über die vorliegende Literatur ergibt, dass Folgendes als feststehend betrachtet werden kann. Das Cholesterin ist ein ungesättigter Alkohol, dem gegenwärtig die Formel $C_{27}H_{46}O$ zugeschrieben wird. Bei ausreichender Oxydation liefert dasselbe eine Säure, die Cholesterinsäure, mit 12 Atomen Kohlenstoff. Das an Stelle der Hydroxylgruppe getretene Chloratom im Cholesterylchlorid ist des doppelten Austausches nicht leicht fähig. Wird es mit Hilfe von Natrium durch Wasserstoff ersetzt, so entsteht der dem Cholesterin zu Grunde liegende Kohlenwasserstoff. Durch Wasserabspaltung entstehen aus dem Cholesterin ungesättigtere Kohlenwasserstoffe, welche optisch wirksam sind.

Ein stringenter Beweis dafür, dass das Cholesterin ein Benzolderivat sei, liegt nicht vor. Die als Nitrokörper bezeichneten Cholesterinderivate können wir, wie aus dem Folgenden hervorgeht, nicht als wahre Nitrokörper ansehen. Doch soll betont werden, dass wir damit keineswegs die Möglichkeit naher Beziehungen zur aromatischen Reihe bestreiten wollen.

Als wir uns vor etwa drei Jahren dem Studium des Cholesterins zuwandten und uns dabei schon beschriebener Abkömmlinge desselben als Ausgangsmateriales bedienen wollten, stiessen wir alsbald auf Fragen, die es uns nahelegen mussten, auch solche Reactionen neuerdings zu studiren, welche zu der-

artigen, schon seit längerer Zeit beschriebenen Derivaten führen, um aus eigener Anschauung die Substanzen und Vorgänge, welche hier von Wichtigkeit sind, kennen zu lernen.

Wir hatten das Studium des Cholesterins auf verschiedenen Wegen in Angriff zu nehmen versucht; daraus erklärt es sich, dass im Folgenden verschiedenartige Abkömmlinge desselben aufgeführt erscheinen, welche dargestellt wurden, vorläufig jedoch nicht in die Hauptrichtung der Untersuchung einbezogen sind.

Bei den Schwierigkeiten, welche das Arbeiten mit dem Cholesterin bietet und die Jedem bekannt sind, der es versucht hat, etwas weiter in die chemische Beschaffenheit dieses Körpers einzudringen, mussten wir alsbald das Bedürfniss fühlen, zur Grundlage der nächsten Versuche, welche sich im Wesentlichen mit der Natur der ungesättigten Gruppe beschäftigen sollten, einen Körper zu wählen, bei dem von vorneherein Nebenreactionen ausgeschlossen waren, welche durch die Hydroxylgruppe bedingt sein konnten. Das ist der Grund dafür, dass wir zunächst das Cholesterylchlorid, dann in erster Linie das Hydrocholesterylen zur Basis unserer Versuche gewählt haben.

Wir benöthigten selbstverständlich reichliche Mengen von Cholesterin als Ausgangsmaterial. Herr Hofrath Prof. Dr. E. Ludwig, in dessen Institut ein Theil der vorliegenden Arbeit ausgeführt ist, hatte die grosse Güte, uns grössere Mengen von menschlichen Gallensteinen, sowie von Cholesterin daraus zur Verfügung zu stellen. Wir fühlen uns verpflichtet, ihm auch an dieser Stelle unseren wärmsten Dank hiefür auszudrücken.

### Hydrocholesterylen (Cholesten[1]).

Dieser Kohlenwasserstoff ist bereits von Walitzky[2] durch Reduction des Cholesterylchlorides mit Natriumamalgam in

[1] Im Interesse besserer Übersichtlichkeit schlagen wir eine Änderung des Namens »Hydrocholesterylen« (Walitzky) in Cholesten vor. Wie wir später ausführen werden, kommt dem Grenzkohlenwasserstoffe dieser Reihe höchstwahrscheinlich die Formel $C_{27}H_{48}$ zu. Wir bezeichnen diesen bisher noch nicht erhaltenen Körper mit dem Namen »Cholestan«. Demgemäss passt für den

heisser alkoholischer Lösung erhalten worden. Da uns derselbe als Ausgangsmateral für mehrfache Versuche dienen sollte und wir desshalb genöthigt waren, in wiederholten Operationen grössere Mengen davon darzustellen, so änderten wir der Bequemlichkeit halber das Verfahren insoferne ab, als wir die Reduction des Cholesterylchlorides mit metallischem Natrium in siedendem Amylalkohol vornahmen.

Wir halten es hier auch nicht für überflüssig, kurz das Verfahren anzugeben, welches wir bei der Gewinnung des Cholesterylchlorids einhielten, wenn dieser Körper auch schon vielfach dargestellt worden ist, da wir anfangs die Erfahrung machten, dass bei nicht genauer Einhaltung einzelner Bedingungen grosse Verluste an Material eintreten können.

Je 50 *g* entwässertes Cholesterin wurden mit genau 27 *g* Phosphorpentachlorid in einer grossen Reibschale verrieben, die verflüssigte Masse nach einigem Stehen mit Wasser übergossen und durch einige Stunden auf dem Wasserbade digerirt, wobei sie eine krümelige Beschaffenheit annimmt. Nach dem Erkalten wurde das Product mit der wässerigen Flüssigkeit in einen Scheidetrichter gebracht und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde (ohne nochmaliges Durchschütteln mit Wasser) abgehoben, der grösste Theil des Äthers abdestillirt und der Rückstand mit dem mehrfachen Volumen Alkohol versetzt. Das Chlorid scheidet sich sofort schön krystallinisch und nahezu farblos aus.

Zur Überführung in Cholesten (Hydrocholesterylen) wurden je 5 *g* Cholesterylchlorid mit 100—120 $cm^3$ Amylalkohol am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt und nun Natrium so lange eingetragen, als dasselbe ruhig und gleichmässig Gasblasen entwickelte. War die Reduction beendigt, so zeigte sich beim Eintragen eines jeden neuen Stückchens Natrium eine durch dauerndes heftiges Aufwallen gekennzeichnete Gasentwicklung mit lebhafter Unruhe der Metallkugel. Ausserdem wird am Ende der Operation die anfangs trüb gewordene Flüssigkeit wieder

---

Körper $C_{27}H_{46}$ die Bezeichnung Cholesten, für die Kohlenwasserstoffe $C_{27}H_{44}$ (nach der älteren Schreibweise $C_{26}H_{42}$) die schon gebräuchliche Bezeichnung »Cholesterilene«.

[2] Berl. Ber. IX, 1310.

klar. Nach dem Verschwinden des Natriums wurde die warme Flüssigkeit mit Wasser durchgeschüttelt, die abgehobene amylalkoholische Lösung zur Trockene verdampft und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Beim Aufgiessen stets neuer Portionen Alkohol, also bei zunehmender Reinheit geht immer weniger von der Substanz in Lösung, so dass wir zum Schlusse den Rest in Äther lösten und mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt stehen liessen, worauf sich ebenfalls Krystalle von Cholesten (Hydrocholesterylen) abschieden. Dieses Verhalten liess uns anfangs vermuthen, dass wir es in dem Rohproducte mit zwei verschiedenen Körpern zu thun hatten. Mehrfache Bemühungen, solche zu isoliren, führten nicht zum Ziele. Die einzelnen Fractionen zeigten wenigstens stets den gleichen Schmelzpunkt, das gleiche Drehungsvermögen und dieselbe Zusammensetzung.

Das reine Cholesten besteht aus farblosen Nadeln, deren Schmelzpunkt wir bei 89—90° C. fanden (**Walitzky**: gegen 90°).

Bei der Elementaranalyse wurden folgende Werthe erhalten:

I. 0·2355 *g* über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet gaben 0·2636 *g* Wasser und 0·7542 *g* Kohlensäure.

II. 0·2108 *g* gaben 0·2362 *g* Wasser und 0·6736 *g* Kohlensäure.

III. 0·2321 *g* gaben 0·2586 *g* Wasser und 0·7408 *g* Kohlensäure.

IV. 0·2491 *g* gaben 0·2806 *g* Wasser und 0·7948 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

| | Berechnet für $C_{26}H_{44}$ | Gefunden I | II | III | IV |
|---|---|---|---|---|---|
| C | 87·57 | 87·34 | 87·13 | 87·16 | 87·22 |
| H | 12·43 | 12·44 | 12·45 | 12·38 | 12·52 |
| | 100·00 | 99·78 | 99·58 | 99·54 | 99·74 |

Die Analysen I und III beziehen sich auf [illegible], welche II und IV auf schwerer lösliche Antheile [illegible].

Mit Rücksicht auf die Constitution des dem Cholesterin und seinen Derivaten zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffes erscheint die Frage nach der optischen Activität des Cholestens von Interesse. In der uns zugänglichen Literatur fanden wir zu diesem Punkte nur die von Th. Weyl[1] gemachte kurze Angabe, dass die von Zwenger[2] aus dem Cholesterin durch Wasserentziehung erhaltenen Kohlenwasserstoffe optisch wirksam sind.

Betreffs des Cholestens erwies es sich nun, dass auch dieser Kohlenwasserstoff in der That optisch activ ist. Die Bestimmungen des Drehungsvermögens wurden an drei verschiedenen, über Schwefelsäure getrockneten Fractionen in Chloroformlösung mit einem Halbschattenapparat von Lippich in Natriumlicht vorgenommen. Die erhaltenen Werthe sind die folgenden:

I.

Concentration $(c) = 3\cdot5008$,
Länge des Rohres $(l) = 1\ dm$,
Beobachteter Winkel $(\alpha) = -1^\circ 97$.
Daraus $[\alpha]_D = -56^\circ 27$.

II.

| A. | | B. | |
|---|---|---|---|
| $c = 3\cdot909$ | | $c = 3\cdot909$ | |
| $l = 1$ | | $l = 2$ | |
| $\alpha = -\ 2^\circ 21$ | | $\alpha = -\ 4^\circ 4$ | |
| $[\alpha]_D = -56^\circ 54$ | | $[\alpha]_D = -56^\circ 28$ | |

III.

$c = 3\cdot9244$
$l = 1$
$\alpha = -\ 2^\circ 2$
$[\alpha]_D = -56^\circ 06$

Im Mittel aus diesen vier Beobachtungen ergibt sich für das Cholesten (Hydrocholesterylen) unter den eingehaltenen Bedingungen das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -56^\circ 29$.

---

[1] Arch. für Anat. und Physiol. Physiol. Abth. 1886, 182.
[2] Ann. Bd. 66, S. 5 und Bd. 69, S. 347.

Aus den von Weyl an den Zwenger'schen Kohlenwasserstoffen und von uns am Cholesten gemachten Beobachtungen ergibt sich, dass der ganzen Gruppe ein Kohlenstoffkern mit mindestens einem asymmetrischen Kohlenstoffatom zu Grunde liegen muss.

### Cholesten- (Hydrocholesterylen-) Dibromid (Dibromcholestan).

Die Absicht, von dem Cholesten (Hydrocholesterylen) aus durch Addition von Halogenen und darauffolgende Reduction der Producte zu dem Grenzkohlenwasserstoffe $C_{27}H_{48}$ (»Cholestan«) zu gelangen, leitete uns zu den folgenden Versuchen. Ein derartiges Bromadditionsproduct bietet überdies eine weitere Handhabe für die Entscheidung der Frage, ob dem Cholesterin und seinen nächsten Abkömmlingen ein Kohlenstoffgehalt entsprechend 26 oder 27 Kohlenstoffatomen im Moleküle zukomme. Reinitzer[1] und ebenso Obermüller[2] wurden durch ihre Untersuchungen zur Formel $C_{27}H_{46}O$ geleitet. Es war die neuerliche Feststellung der Formel zunächst in unserem eigenen Interesse insoferne erwünscht, als die schon wiederholt ausgesprochene Möglichkeit vorlag, dass Cholesterinen verschiedener Herkunft auch eine verschiedene Zusammensetzung zukomme. Überdies eignet sich für den gedachten Zweck das Cholesten am besten, da sich hier die Differenzen in der Zusammensetzung zwischen einem Körper mit 26 und einem solchen mit 27 Kohlenstoffatomen am stärksten ausprägen müssen.

Reines Cholesten wurde in Chloroform gelöst und aus der Burette mit der berechneten Menge einer Lösung von Brom in Chloroform versetzt. Die Farbe des Broms verschwindet prompt, schon ein geringer Überschuss gibt sich durch die Färbung deutlich zu erkennen, so dass der Vorgang nahezu von titrimetrischer Schärfe ist. Das Chloroform wurde durch Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur entfernt, der krystallinische Rückstand in Äther aufgenommen und mit dem gleichen Volumen

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1888, IX, 425.

[2] Zeitschrift für physiol. Chemie, 15. Bd., S. 46.

Alkohol versetzt, worauf nach kurzer Zeit eine reichliche Ausscheidung von blättchenförmigen Krystallen eintrat. Diese Blättchen, in Äther nochmals gelöst und mit Alkohol gefällt, wurden farblos, seidenartig glänzend erhalten. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 106°, wenig darüber zersetzen sie sich unter Gasentwickelung.

Die alkoholisch-ätherischen Mutterlaugen schieden nach längerem Stehen derbe, prismatische Krystalle aus. Dieselben zeigten lebhaften Glasglanz, sie wurden zur Reinigung wiederholt in Äther gelöst und durch Stehenlassen der mit Alkohol versetzten Lösung wiedergewonnen. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle liegt bei 141—142° C. Auch hier tritt beim höheren Erhitzen rasch Zersetzung ein.

Sowohl die bei 106° schmelzenden Blätter als auch die eben besprochenen Krystalle zeigen die erwartete Zusammensetzung eines Cholestendibromids. Wir bezeichnen den bei 141—142° schmelzenden Körper mit α-, die Blätter vom Schmelzpunkt 106° mit β-Cholestendibromid.

Herr A. Pelikan, Assistent am mineralogisch-petrographischen Institute der hiesigen Universität, hatte die Güte, die krystallographische Untersuchung beider Körper vorzunehmen, wofür wir ihm zu grossem Danke verpflichtet sind. Der Genannte theilte uns die folgenden Resultate seiner Untersuchung mit:

»Das α-Cholestendibromid krystallisirt rhombisch. Axenverhältniss

$$a:b:c = 0\cdot5456:1:0\cdot5343.$$

Beobachtete Formen: $M = (110)$, $l = (120)$, $b = (010)$ und $d = (011)$. Die farblosen oder schwach gelblichen Krystalle sind entweder nach der $c$-Axe gestreckt, Fig. 1, oder es sind die Kanten $M/M$ und $d/d$ von ziemlich gleicher Länge, wodurch die Krystalle, zumal dann, wenn die $l$-Flächen stark zurücktreten, einen tetragonalen Habitus annehmen, da die Neigungswinkel von $M$ und $d$ gegen $b$ nur wenig von einander abweichen (siehe Fig. 2 und Winkeltabelle). Ein Anschuss enthielt nur Combinationen von $M$ und $d$.

**Winkeltabelle.**

| Flächen | gemessen | Grenzwerthe | gerechnet | Differ |
|---|---|---|---|---|
| *M/M* über 100 | *57° 15′ | 56° 57′<br>57 43 | | |
| *M/l* | 19° 08′ | 4′<br>16 | 18° 53′ | —1 |
| *l/b* | 42° 07′ | 41° 59′<br>42 16 | 42° 15′ | + |
| *d/d* über 001 | *56° 15′ | 5′<br>30 | | |
| *d/b* | 61° 51′ | 16′<br>55 | 61° 53′ | + |
| *M/b* | | | 61° 23′ | |

(Die mit * bezeichneten Winkel liegen der Berechnun Axenverhältnisses zu Grunde.)

Die Krystalle sind nach (001) und nach (010) zie vollkommen spaltbar. Die Spaltblättchen nach (001) geb

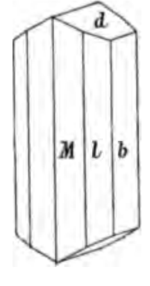


Fig. 1.

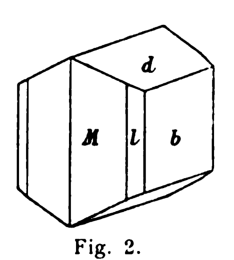


Fig. 2.

convergenten, polarisirten Lichte das Axenbild. Die erst (001) senkrechte Mittellinie ist positiv; die Axenebene parallel zu (100). Es ist also $c = \mathfrak{c}$, $b = \mathfrak{a}$, $a = \mathfrak{b}$. Di persion $\rho < v$ ist ziemlich deutlich. Der scheinbare Axenv in Luft, gemessen mit Hilfe eines Ocularmikrometers grossen Fuess'schen Mikroskops, $2E = 45°$. Die angege Spaltrichtungen ermöglichen auch eine annähernde Bestim

der Lichtbrechungsverhältnisse. Mit Hilfe des Babinet'schen Compensators wurde bestimmt:

$$\beta - \alpha = 0\cdot055,$$
$$\gamma - \beta = 0\cdot007,$$

woraus sich die für die Stärke der Doppelbrechung charakteristische Differenz $\gamma - \alpha = 0\cdot062$ ergibt.

Der mittlere Brechungsexponent ist von dem Brechungsexponenten des Canadabalsams nicht beträchtlich verschieden.

Das β-Cholestendibromid bildet zarte, biegsame, farblose Blättchen, welche Glasglanz zeigen. Man erkennt leicht, dass zwei Richtungen vollkommener Spaltbarkeit vorhanden sind, welche mit einander einen Winkel von 90° bilden.

Die Schlagfigur enthält zahlreiche Strahlen, von denen vier mit den angegebenen Spaltrichtungen zusammenfallen; ausserdem sind noch Strahlen 2. Ordnung vorhanden, welche die Winkel der vorigen halbiren, nebst Andeutungen von Strahlen 3. Ordnung, welche zwischen den Strahlen 2. Ordnung liegen. Je eine Auslöschungsrichtung bildet mit je einer Spaltrichtung einen Winkel von circa 10°. Die Normale des Blättchens fällt mit einer Mittellinie zusammen, welche sich als die Elasticitätsaxe c zu erkennen gibt.

Nach dem Gesagten scheint die Substanz monoklin oder triklin zu krystallisiren. Wäre ersteres der Fall, so müsste wohl die Ebene der Blättchen als (010) genommen werden«.

Die folgenden Analysen I und II beziehen sich auf zufällig erhaltene Gemenge beider isomerer Körper, III und IV auf die β-Verbindung vom Schmelzpunkte 106°, V, VI und VII auf das α-Dibromid vom Schmelzpunkt 141—142°. Bei den ersten vier Analysen wurde im Vacuum über Schwefelsäure, bei den letzteren bei 100° getrocknet.

I. 0·3240 *g* gaben 0·2318 *g* Bromsilber.

II. 0·2527 *g* gaben 0·2010 *g* Wasser und 0·5666 *g* Kohlensäure.

III. 0·2503 *g* gaben 0·1978 *g* Wasser und 0·5632 *g* Kohlensäure.

IV. 0·3005 *g* gaben 0·2123 *g* Bromsilber.

V. 0·2070 *g* gaben 0·1570 *g* Wasser und 0·4633 *g* Kohlensäure.

VI. 0·3201 *g* gaben 0·2256 *g* Bromsilber.

VII. 0·3016 *g* gaben 0·2346 *g* Wasser und 0·6743 *g* Kohlensäure.

| | Berechnet für | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $C_{26}H_{44}Br_2$ | | $C_{27}H_{46}Br_2$ | |
| C | 312 | 60·52 | 324 | 61·19 |
| H | 44 | 8·54 | 46 | 8·69 |
| Br | 159·52 | 30·94 | 129·52 | 30·12 |
| | 515·52 | 100·00 | 529·52 | 100·00 |

| | Gefunden | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | IV | V | VI | VII |
| C | — | 61·15 | 61·37 | — | 61·04 | — | 60·97 |
| H | — | 8·84 | 8·78 | — | 8·43 | — | 8·64 |
| Br | 30·41 | — | — | 30·07 | — | 29·99 | — |

Der nächste Schluss, der sich aus diesen Analysen ergibt, ist der, dass dem Cholesten (Hydrocholesterylen) die Formel $C_{27}H_{46}$, dem Cholesterin somit in Übereinstimmung mit Reinitzer und Obermüller die Formel $C_{27}H_{46}O$ zukommt.

Die weitere aus den Analysen sich ergebende Thatsache, dass zwei isomere Cholestendibromide vorliegen, führte uns zu der auch schon beim Cholesten ausgesprochenen Vermuthung der Existenz zweier isomerer Körper der Formel $C_{27}H_{46}$. Alle darauf gerichteten Versuche, aus den einzelnen, beim Umkrystallisiren aus Alkohol erhaltenen Fractionen des Cholestens die isomeren Dibromide zu gewinnen, schlugen fehl; stets wurde unter Einhaltung der gleichen Versuchsbedingungen zunächst das blättchenförmige Dibromid vom Schmelzpunkte 106° erhalten, während in den Mutterlaugen nach einiger Zeit wieder die Krystalle vom Schmelzpunkte 141° bis 142° C. erschienen. Es stellte sich schliesslich heraus, dass das β-Cholestendibromid (106°) beim längeren holischer Lösung, rascher beim Aufkochen

andere, isomere α-Dibromid (141—142°) übergeht. Es liegt also hier ein ganz analoger Fall vor, wie er von Reinitzer[1] bereits beschrieben wurde: das Dibromid des Cholesterylacetates tritt nach seinen Beobachtungen in zwei durch die Krystallform und den Schmelzpunkt verschiedenen Formen auf.

Die beiden Bromide verhalten sich gegenüber alkoholischer Kalilauge etwas verschieden. Das α-Dibromid ist im Allgemeinen recht beständig; nach zwölfstündigem Kochen mit genanntem Reagens war die Bromabspaltung noch immer geringfügig. Das β-Dibromid wird wohl anfangs rascher angegriffen, die Bromabspaltung bleibt auch hier selbst bei längerem Kochen mit überschüssiger alkoholischer Lauge unvollständig, offenbar in Folge des Überganges in das stabilere α-Dibromid. Beim Erhitzen des β-Dibromids mit Wasser auf 150° C. entsteht eine zähflüssige Masse, welche Brom addirt. Die wässerige Flüssigkeit enthält Bromwasserstoff. Beim Übergang des β-Bromids in das α-Bromid durch kurzes Kochen mit Alkohol tritt schon theilweise Zersetzung ein.

### Cholesten- (Hydrocholesterylen-) Dichlorid.

Durch Auflösen von Cholesten in Chloroform und Einleiten von trockenem Chlorgas, so lange dasselbe absorbirt wird, entsteht das in der Überschrift genannte Dichlorid.

Nachdem das Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet ist, bleibt ein krystallinischer Rückstand, der, in Äther gelöst und mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt, schöne, sofort farblose Krystallblätter liefert, welche dem Cholesterin täuschend ähnlich sehen. Durch Auflösen in Äther und abermaliges Fällen mit Alkohol erhält man die Substanz rein. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 119—120° C. In den Mutterlaugen finden sich noch reichliche Mengen einer öligen, nur langsam erstarrenden Substanz vor. Ob dieselbe ein isomeres Dichlorid repräsentirt oder nicht, lassen wir vorläufig unentschieden.

Die Analyse des bei 119—120° C. schmelzenden Chlorids ergab folgende Zahlen:

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1888, IX, 432.

I. 0·2644 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·2458 *g* Wasser und 0·7087 *g* Kohlensäure.

II. 0·3565 *g* gaben 0·2308 *g* Chlorsilber.

| | Berechnet für $C_{27}H_{46}Cl_2$ | | Gefunden I | Gefunden II |
|---|---|---|---|---|
| C | 324 | 73·51% | 73·10 | — |
| H | 46 | 10·44 | 10·33 | — |
| Cl | 70·74 | 16·05 | — | 16·01 |
| | 440·74 | 100·00% | | |

In noch höherem Grade als die beiden Bromide zeigt dieses Chlorid eine bemerkenswerthe Beständigkeit. Bei mehrstündigem Kochen mit alkoholischer Kaliumacetat- oder Ätzkalilösung tritt auch nicht die geringste Zersetzung ein. Erst nach Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 150° findet man die Krystallblätter verschwunden und reichliche Mengen von Chlorkalium gebildet. Das zähflüssig ölige Product konnte vorläufig nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Es addirt nicht Brom, ist noch chlorhältig und reagirt heftig mit Acetylchlorid, wobei ein in schönen Prismen krystallisirender Körper entsteht, der vorläufig noch nicht untersucht werden konnte.

**Reduction der Halogenadditionsproducte des Cholestens.**

Zur Erreichung unseres nächsten Zieles, den gesättigten Kohlenwasserstoff $C_{27}H_{48}$, »Cholestan« zu gewinnen, schien es uns am geeignetsten, die im Vorigen beschriebenen Additionsproducte der Reduction mit Natrium in siedendem Amylalkohol zu unterwerfen. Ein Erfolg musste um so wahrscheinlicher sein, als ja die Reduction des Cholesterylchlorids unter Ersatz des Chlors durch Wasserstoff so glatt verläuft. Zwar haben schon Wislicenus und Moldenhauer[1] versucht, im Cholesterindibromid das Brom durch Wasserstoff zu ersetzen und zu diesem Zwecke dasselbe mit Natriumamalgam behandelt, ohne jedoch etwas anderes als Cholesterin zurückzugewinnen, doch war es nicht ausgeschlossen, dass nach Eliminirung der

[1] Ann. *146*, 176.

Hydroxylgruppe und bei Einwirkung von Natrium bei höherer Temperatur ein Ersatz von Halogen durch Wasserstoff dennoch möglich sei.

Wir haben zunächst die beiden Bromide und ausserdem das zuerst von Raymann[1] erhaltene Cholesterylchloriddibromid herangezogen. Die Reduction verläuft ganz ähnlich wie die des Cholesterylchlorids; das Product, welches nach Durchschütteln des Amylalkohols mit Wasser, Verdunsten des Amylalkohols auf dem Wasserbade, Lösen des Rückstandes in Äther, Filtriren und Verdunsten des Äthers gewonnen wurde, trocknete zu einer zähflüssigen Masse ein, welche erst nach mehrmonatlichem Stehen Krystallnadeln abschied.

Auch beim Versuch, die Masse aus Eisessig umzukrystallisiren, gelingt es nur schwer, hinreichende Mengen von Krystallnadeln zu erhalten. Anfangs hielten wir die Substanz überhaupt nicht für krystallisationsfähig und analysirten direct das zähflüssige Product. Erst später erhielten wir genügende Mengen von Krystallen, welche den Schmelzpunkt 82—83° zeigten und die gleiche Zusammensetzung besassen. Ganz dasselbe Resultat ergab die Reduction des Cholesterylchloriddibromids.

Die Analysen des halogenfreien Reductionsproductes ergaben nachstehende Zahlen. Dabei ist zu bemerken, dass zur Analyse I und II das Product aus Cholesterylchloriddibromid, zu III das Product aus einem Gemenge der isomeren Dibromide, zu IV jenes aus α-Cholestendibromid und zu V aus β-Dibromid verwendet wurde, dass ferner zu I und III die zähflüssige Masse, zu II, IV und V Krystalle vom Schmelzpunkt 82—83° verwendet wurden.

I. 0·2170 *g*, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0·2365 *g* Wasser und 0·6871 *g* Kohlensäure.

II. 0·2449 *g* gaben 0·2624 *g* Wasser und 0·7714 *g* Kohlensäure.

III. 0·2167 *g* bei 100° getrocknet, gaben 0·2382 *g* Wasser und 0·6830 *g* Kohlensäure.

[1] ...stein, 2. Aufl., 2. Bd., S. 679.

IV. 0·2321 *g*, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0·2515 *g* Wasser und 0·7307 *g* Kohlensäure.

V. 0·2559 *g* gaben 0·2805 *g* Wasser und 0·8121 *g* Kohlensäure.

| | I | II | III | IV | V |
|---|---|---|---|---|---|
| C........ | 86·35 | 85·94 | 85·96 | 85·86 | 86·55 |
| H........ | 12·11 | 11·90 | 12·21 | 12·04 | 12·18 |
| | 98·46 | 97·84 | 98·17 | 97·90 | 98·73 |

Aus diesen Analysen ergibt sich, dass wir unser Ziel, das Cholestan, nicht erreicht haben; ein Körper von der Zusammensetzung $C_{27}H_{48}$ müsste enthalten: 87·10% Kohlenstoff und 12·90% Wasserstoff. Überdies addirt das Product Brom in beträchtlicher Menge. Wir müssen dasselbe trotz der ziemlich nahen Übereinstimmung in der Zusammensetzung, welche es bei wiederholter Darstellung aus verschiedenem Ausgangsmaterial zeigte, doch im Wesentlichen für Cholesten ansehen, dem offenbar trotz wiederholter Reinigungsversuche eine bestimmte Verunreinigung anhaftet. Denn durch Addition von Brom gewinnt man daraus das blättchenförmige β-Cholestendibromid, welches beim Kochen mit Alkohol in das α-Dibromid vom Schmelzpunkt 141° übergeführt werden kann. Die Analyse eines so erhaltenen blättchenförmigen Cholestendibromids ergab folgende Werthe:

I. 0·2413 *g* über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet, gaben 0·1842 *g* Wasser und 0·5412 *g* Kohlensäure.

II. 0·2254 *g* gaben 0·1721 *g* Wasser und 0·5068 *g* Kohlensäure.

| | Berechnet für $C_{27}H_{46}Br_2$ | Gefunden I | Gefunden II |
|---|---|---|---|
| C........ | 61·19 | 61·17 | 61·32 |
| H........ | 8·69 | 8·48 | 8·48 |

Das aus diesem blättchenförmigen Dibromid durch kurzes Erhitzen mit Alkohol gewonnene α-Dibromid zeigte, wie Herr A. Pelikan festzustellen die Güte hatte, krys[illegible] denselben Habitus, wie er oben beschrieb[illegible]

Bei der Reduction des Cholestendibromids mit Natrium im siedenden Amylalkohol geht also lediglich eine Abspaltung von Brom ohne Ersatz durch Wasserstoff vor sich, ein Resultat, welches sein Analogon in der Rückbildung von Cholesterin aus dessen Dibromür (Wislicenus und Moldenhauer) findet.

---

Ein Versuch der Reduction des viel stabileren Cholestendichlorids gab kein günstigeres Resultat. Nur verlief die Reduction insoferne glatter, als es diesmal unschwer gelang, das Reductionsproduct mit Cholesten (Hydrocholesterylen) zu identificiren.

Der nach der Reduction beim Verdampfen des Amylalkohols bleibende Rückstand erstarrte in kurzer Zeit krystallinisch; durch Umkrystallisiren aus Ätheralkohol und aus Alkohol allein konnten reichliche Mengen des in Nadeln krystallisirenden Cholestens gewonnen werden. Der Schmelzpunkt der Nadeln lag bei 89—90°, die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

0·2665 *g* gaben 0·2949 *g* Wasser und 0·8560 *g* Kohlensäure.

| | Berechnet für $C_{27}H_{46}$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C........ | 87·56 | 87·60 |
| H........ | 12·43 | 12·29 |

Zur weiteren Identificirung wurde der reine Kohlenwasserstoff mit Brom behandelt, wobei genau die berechnete Menge des letzteren aufgenommen wurde. Das aus Ätheralkohol gewonnene blättchenförmige Dibromid wurde aus warmem Alkohol umkrystallisirt, wobei wieder das bei 141—142° schmelzende α-Dibromid resultirte, über dessen Krystallform wir Herrn Pelikan die folgende Mittheilung verdanken.

»Die Krystalle gestatten eine genaue Messung der Prismenzone; es ergaben sich die Winkel 57° 17′ und 122° 42′, Werthe, welche mit jenen der vorher beschriebenen Substanz völlig übereinstimmen. Das Doma gestattet leider keine Messung.«

## Cholesterylchloriddichlorid
(Trichlorcholestan).

Durch Einleiten von trockenem Chlor in eine Lösung von Cholesterylchlorid in Chloroform bis zur Sättigung und Verdunstenlassen des Chloroforms wurde eine allmälig krystallinisch erstarrende Masse erhalten. Ein Theil davon, auf Thonplatten abgesaugt, lieferte beim Umkrystallisiren aus Eisessig ein Öl, welches allmälig zu Krystallen erstarrte. Beim Versuche, den nicht mit Thonplatten abgesaugten Antheil direct aus Eisessig umzukrystallisiren, wurde nur ein Öl erhalten, welches jedoch auf Zusatz von einigen der zuerst erhaltenen Kryställchen vollständig zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Das so gewonnene Product wurde mit Alkohol, in dem es nahezu unlöslich ist, gewaschen und aus einem Gemenge von gleichen Theilen Alkohol und Aceton umkrystallisirt. Es wurden so farblose, rosettenförmig angeordnete Blättchen vom Schmelzpunkte 106° erhalten, welche beim Erstarren nicht mehr das bekannte schöne Farbenspiel des Cholesterylchlorids darboten.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0·3227 *g*, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0·2786 *g* Chlorsilber und 0·0060 *g* Silber.
II. 0·2174 *g* gaben 0·5455 *g* Kohlensäure.
III. 0·2193 *g* gaben 0·1846 *g* Wasser und 0·5489 *g* Kohlensäure.

| | Berechnet für $C_{27}H_{45}Cl_3$ | | Gefunden | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | I | II | III |
| C | 324 | 68·20 | — | 68·42 | 68·26 |
| H | 45 | 9·47 | — | — | 9·35 |
| Cl | 106·11 | 22·33 | 21·96 | — | — |
| | 475·11 | 100·00 | | | |

Dieses Trichlorcholestan ist gegenüber der Einwirkung von alkoholischem Kali ebenso wie das vorhin beschriebene Cholesterindichlorid und das Cholestendichlorid von bemerkenswerther Beständigkeit. Man kann dasselbe tagelang mit alkoholischem Kali kochen, ohne dass eine Verä

nehmen wäre. Als einmal eine Probe mit alkoholischer Kalilauge im geschlossenen Rohre auf 150° erhitzt wurde, zeigte sich allerdings ein Theil der Masse zersetzt, die Hauptmenge war jedoch unverändert geblieben, wie aus dem Schmelzpunkte (106—107°) des gereinigten Körpers und der nachfolgenden Analyse hervorging.

0·3348 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·2955 *g* Chlorsilber und 0·0056 *g* Silber.

| | Berechnet für $C_{27}H_{45}Cl_3$ | Gefunden |
|---|---|---|
| Cl ....... | 22·33 | 22·37 |

Das in geringer Menge entstandene Zersetzungsproduct war von öliger Beschaffenheit (wahrscheinlich ein Cholesterilen).

Behandelt man Cholesterylchlorid in Chloroformlösung bei Gegenwart von Jod mit Chlorgas, so tritt neben Addition auch Substitution ein. Ein auf diese Weise erhaltenes Product wurde aus seiner Lösung in Eisessig durch Wasser fractionirt gefällt, um durch Analyse der einzelnen Fractionen des hellgelben, harzigen Körpers, der nicht krystallisirt erhalten werden konnte, zu entscheiden, ob eine einheitliche Substanz vorliege. Die Chlorbestimmung bei zwei derartigen Fractionen ergab in beiden Fällen übereinstimmend Zahlen, welche auf einen Körper von der Zusammensetzung $C_{27}H_{37}Cl_{11}$ stimmen (Chlor berechnet 51·87%; gefunden I. Fraction 51·72%, II. Fraction 51·27%). Eine weitere Untersuchung dieses Körpers müssen wir einem späteren Zeitpunkte vorbehalten.

### Cholesterindichlorid.

Entwässertes Cholesterin wurde in Chloroform gelöst und in die Lösung bis zur Sättigung trockenes Chlor eingeleitet. Nach dem Verdunsten des Chloroforms wurde der Rückstand einmal durch Lösen in Äther und Versetzen mit Alkohol, und einmal aus heissem verdünnten Alkohol umkrystallisirt und so das Cholesterindichlorid in farblosen Nadeln erhalten, welche keinen scharfen Schmelzpunkt zeigten; die auf dem Wasser-

bade getrocknete Substanz beginnt bei 125° zu erweichen ur ist erst bei 136° vollkommen geschmolzen. Das Dichlorid i krystallwasserhältig.

I. 0·2613 *g* der lufttrockenen Substanz verloren bei 100° ( 0·0102 *g*.
II. 0·3190 *g* verloren 0·0127 *g*.

In 100 Theilen:

| | Berechnet für $C_{27}H_{46}Cl_2O+H_2O$ | Gefunden I | Gefunden II |
|---|---|---|---|
| $H_2O$...... | 3·79 | 3·90 | 3·98 |

Die wasserfreie Substanz zeigte folgende Zusammer setzung:

I. 0·2511 *g* gaben 0·2230 *g* Wasser und 0·6514 *g* Kohle säure.
II. 0·2601 *g* gaben 0·1676 *g* Chlorsilber.

| | Berechnet für $C_{27}H_{46}Cl_2O$ | | Gefunden I | Gefunden II |
|---|---|---|---|---|
| C........ | 324 | 70·94 | 70·75 | — |
| H........ | 46 | 10·07 | 9·87 | — |
| Cl ....... | 70·74 | 15·49 | — | 15·93 |
| O........ | 16 | 3·50 | — | — |
| | 456·74 | 100·00 | | |

Lässt man Chlor bei Gegenwart von Jod auf eine Lösun von Cholesterin in Chloroform einwirken, so geht neben d Addition auch eine Substitution vor sich. Das Reactionsprodu kann durch kochenden Alkohol scharf in zwei Theile zerle werden. Das eben besprochene Cholesterindichlorid geht i Lösung, während ein harzartiger Körper ungelöst bleibt. Dies letztere liess sich auf keine Weise krystallisirt erhalten. Ein trotzdem ausgeführte Analyse zeigte, dass wir es mit eine Dichlorcholesterindichlorid zu thun hatten. Die im V cuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz zeigte nämlic folgende Zusammensetzung:

I. 0·3148 *g* gaben 0·2314 *g* Wasser und 0·7149 *g* Kohlensäure.

II. 0·2872 *g* gaben 0·2921 *g* Chlorsilber und 0·0111 *g* Silber.

III. 0·4300 *g* gaben 0·4557 *g* Chlorsilber und 0·0102 *g* Silber.

| | Berechnet für $C_{27}H_{44}Cl_4O$ | Gefunden | | |
|---|---|---|---|---|
| | | I | II | III |
| C........ | 61·66 | 61·94 | — | — |
| H........ | 8·37 | 8·17 | — | — |
| Cl....... | 26·92 | — | 26·42 | 27·04 |
| O........ | 3·04 | — | — | — |
| | 99·99 | | | |

Weder das Cholesterindichlorid noch das eben beschriebene Dichlorcholesterindichlorid sind fähig, Brom zu addiren. Das Cholesterindichlorid ist gegen kochende alkoholische Kalilauge beständig. Eine durch längere Zeit damit behandelte Probe gab bei der Analyse folgende Werthe für Chlor:

0·2921 *g* bei 100° getrocknet, gaben 0·1675 *g* Chlorsilber und 0·0128 *g* Silber.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| Cl....... | 15·49 | 15·62 |

Das Dichlorcholesterindichlorid gibt beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge 1 Molekül Chlorwasserstoff ab, wobei wieder ein gelber harzartiger Körper entsteht. Eine Chlorbestimmung ergab einen Chlorgehalt von 22·40%, was annähernd für ein Trichloroxycholesten ($C_{27}H_{43}Cl_3O$) stimmt, welches 21·75% Chlor enthalten müsste.

**Cholesterylacetatdichlorid.**

Dieser Körper wurde auf zwei Wegen erhalten, sowohl durch Behandeln von Cholesterylacetat mit Chlor in Chloroformlösung, als auch durch Erwärmen des Cholesterindichlorids mit Essigsäureanhydrid. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol konnte es in farblosen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte 93° bis 94° C. erhalten werden, welche bei der Analyse folgende Werthe lieferten:

I. 0·2620 *g* bei 100° getrocknet, gaben 0·2243 *g* Wasser und 0·6715 *g* Kohlensäure.

II. 0·3466 *g* über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet, gaben 0·1926 *g* Chlorsilber und 0·0060 *g* Silber.

III. 0·2556 *g* gaben 0·2327 *g* Wasser und 0·6520 *g* Kohlensäure.

IV. 0·2652 *g* gaben 0·2265 *g* Wasser und 0·6777 *g* Kohlensäure.

| | Berechnet für $C_{27}H_{45}Cl_2O, (C_2H_3O)$ | | Gefunden | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | I | II | III | IV |
| C | 348 | 69·78 | 69·90 | — | 69·57 | 69·69 |
| H | 48 | 9·62 | 9·51 | — | 10·11 | 9·49 |
| Cl | 70·74 | 14·18 | — | 14·31 | — | — |
| O | 32 | 6·42 | — | — | — | — |
| | 498·74 | 100·00 | | | | |

Die Analyse I bezieht sich auf Substanz, die durch Chloriren von Cholesterylacetat gewonnen war, während das Materiale für die Analysen II, III und IV von der Behandlung des Cholesterindichlorids mit Essigsäureanhydrid stammte.

## Einwirkung von salpetriger Säure auf Cholesterin und seine Derivate.

### *A.* Cholesterylchlorid.

Preis und Raymann[1] erhielten beim Eintragen von Cholesterylchlorid in kalte, rothe, rauchende Salpetersäure, die während der Operation erneuert werden musste, einen bei 148° bis 149° schmelzenden, in farblosen Nadeln krystallisirten Körper, den sie als Mononitrocholesterylchlorid bezeichnen.

In Rücksicht auf die Arbeiten von Tönnies, Wallach u. A. mussten wir es für zweifelhaft ansehen, ob hier wirklich eine Nitrirung, oder nicht vielmehr eine additive Aufnahme von Stickstoff—Sauerstoffverbindungen ($N_2O_3$, $N_2O_4$) stattgefunden

---

[1] Ber. XII, 224.

habe. Für die letztere Anschauung spricht auch der von Preis und Raymann geschilderte Vorgang, den wir übrigens selbst wiederholten, wobei zu beobachten war, dass neben der Verflüssigung des Cholesterylchlorides eine Entfärbung der Salpetersäure eintrat. Dies war die Veranlassung dazu, dass wir das Verfahren zur Gewinnung des fraglichen Körpers etwas abänderten, und so zu dem gleichen Resultate kamen.

10 *g* Cholesterylchlorid werden in 250 $cm^3$ reiner, farbloser Salpetersäure vertheilt und dann 5 *g* gepulvertes Natriumnitrit ziemlich rasch eingetragen. Das Chlorid schmilzt, auf der Oberfläche der Flüssigkeit scheidet sich dann allmälig eine krümelige Masse ab. Nach einigem Stehen wird das Ganze in Wasser gegossen, das Ausgeschiedene mit Wasser verrieben, gewaschen, an der Luft getrocknet und dann an der Pumpe mit wenig Petroleumäther gewaschen. Dabei geht eine weiche, gelbe Substanz in Lösung, die Hauptmasse bleibt farblos auf dem Filter und kann aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt werden.

Der Schmelzpunkt der so gewonnenen Krystallnadeln liegt genau bei 149° C. Auch die Analyse ergibt, dass wir es zweifellos mit demselben Körper zu thun haben, wie er von Preis und Raymann als Nitrocholesterylchlorid beschrieben worden ist.

Die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

I. 0·2122 *g* gaben 0·1838 *g* Wasser und 0·5600 *g* Kohlensäure.

II. 0·2113 *g* gaben 0·1860 *g* Wasser und 0·5569 *g* Kohlensäure.

III. 0·2051 *g* gaben 0·1775 *g* Wasser und 0·5415 *g* Kohlensäure.

IV. 0·3650 *g* gaben 0·1003 *g* Chlorsilber und 0·0110 *g* Silber.

V. 0·3599 *g* gaben 11 $cm^3$ Stickstoff bei 19° C. und 740 *mm* Quecksilber.

| | Berechnet für $C_{27}H_{44}ClNO_2$ | | Gefunden | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | I | II | III | IV | V |
| C...... | 324 | 72·10 | 71·97 | 71·88 | 71·99 | — | — |
| H...... | 44 | 9·79 | 9·62 | 9·78 | 9·61 | — | — |
| Cl ..... | 35·37 | 7·87 | — | — | — | 7·79 | — |
| N...... | 14 | 3·12 | — | — | — | — | 3·44 |
| O...... | 32 | 7·12 | — | — | — | — | — |
| | 449·37 | 100·00 | | | | | |

Diese Zahlen stehen mit den Ergebnissen der Analysen von Preis und Raymann in guter Übereinstimmung.

Wir haben schon oben angedeutet, worin sich unsere Auffassung von der der genannten Autoren unterscheidet. Wir nehmen an, dass bei der Einwirkung der salpetrigen Säure und der Salpetersäure eine Addition stattfindet, während Preis und Raymann eine Substitution annehmen. Dieser letzteren Auffassung entspricht auch die von ihnen aufgestellte Formel $C_{26}H_{42}NO_2Cl$ (nach der gegenwärtigen Schreibweise also: $C_{27}H_{44}NO_2Cl$), zu welcher auch unsere wie ihre Analysen führen. Ein Product nun, welches durch einfache Addition von $N_2O_3$, respective $N_2O_4$ und Abspaltung von salpetriger Säure, respective Salpetersäure unter Wasseraufnahme sich bilden soll, müsste um zwei Atome Wasserstoff mehr enthalten, als in der aus den Analysen sich ergebenden Formel ausgedrückt werden.[1] Nichtsdestoweniger sehen wir uns gezwungen, die Annahme aufrecht zu erhalten, dass es bei der Einwirkung von salpetriger Säure und Salpetersäure auf das Cholesterylchlorid sich nicht um eine Substitution handelt, denn in diesem Falle müsste die im Cholesterylchlorid enthaltene ungesättigte Gruppe, welche, wie sich aus früheren und auch aus der vorliegenden Arbeit ergibt, mit Leichtigkeit zwei Halogenatome addirt, erhalten geblieben sein. Dies ist jedoch, wie ein einfacher Versuch lehrt, bei dem nach Preis und Raymann und bei dem nach etwas abgeänderten Verfahren von uns gewonnenen Körper nicht mehr der Fall, denn in Chloro-

[1] Ein Körper $C_{27}H_{46}ClNO_2$ müsste enthalten: C = 71·78, H = 10·19, Cl = 7·84, N = 3·10, O = 7·09%.

form gelöst, addiren die Substanzen nicht mehr Brom. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass bei der Zersetzung des in der ersten Phase entstandenen Nitrosits, respective Nitrosats mit Wasser, die sich bildende salpetrige Säure oder Salpetersäure die fraglichen zwei Wasserstoffatome aboxydirt. Eine ähnliche Beobachtung konnten wir bei dem Product der Einwirkung von Salpetersäure und salpetrigsaurem Natron auf das Cholesten (Hydrocholesterylen) machen (s. u.).

Im Anschlusse an das Voranstehende wollen wir es nicht unterlassen, einer Versuchsreihe Erwähnung zu thun, welche in Folge einer älteren Angabe über das Trocknen von Salpetrigsäuregas zu unerwarteten, doch nicht uninteressanten Resultaten geführt hat. Wir wollten trockenes Salpetrigsäureanhydridgas (aus Salpetersäure mit Arsentrioxyd) in eine ätherische Lösung von Cholesterylchlorid einleiten, und führten dabei das Gas, nach einer von Liebig herrührenden Angabe,[1] betreffend das Trocknen des aus Salpetersäure mit Stärkemehl zu erhaltenden Gasgemenges, über Chlorcalcium, wobei jedoch, wie sich alsbald erkennen liess, reichliche Mengen von Chlor in dem Gasgemenge erschienen. Das Gas wurde von der in Eis gekühlten ätherischen Lösung reichlich absorbirt, nach mehrstündigem Einleiten wurde die Flüssigkeit 12 Stunden sich selbst überlassen, der Äther hierauf bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, wobei anfangs schöne, grosse, farblose Krystalle zurückblieben. Dieselben wurden über Schwefelsäure gestellt. Nach einiger Zeit trat unter Entwickelung rother Dämpfe und theilweiser Verflüssigung spontane Zersetzung ein. Die zurückbleibende Masse wurde mit wenig Petroleumäther gewaschen, wobei im Wesentlichen der flüssige Antheil der Masse in Lösung ging und Krystalle zurückblieben. Die letzteren, aus heissem Eisessig umkrystallisirt, erschienen als prächtige, farblose, lange Nadeln. Dieselben schmelzen bei 110° C. und scheinen sich beim Umkrystallisiren aus heissem Alkohol allmälig zu zersetzen. Die Analyse ergab folgende Werthe:

I. 0·3552 *g* gaben 0·3002 *g* Wasser und 0·8662 *g* Kohlensäure.
II. 0·3975 *g* gaben 0·2074 *g* Chlorsilber und 0·0171 *g* Silber.

---

[1] Gmelin-Kraut, I. Bd. 2. Abth. 456.

III. 0·2297 *g* gaben 9 *cm*³ Stickstoff bei 21°8 C. und 749 *mm* Quecksilber.

IV. 0·4029 *g* gaben 0·2263 *g* Chlorsilber und 0·0086 *g* Silber.

| | Berechnet für $C_{54}H_{89}Cl_4N_3O_3$ | | Gefunden | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | I | II | III | IV |
| C ........ | 648 | 66·91 | 66·43 | — | — | — |
| H ........ | 89 | 9·19 | 9·39 | — | — | — |
| Cl ....... | 141·48 | 14·61 | — | 14·21 | — | 14·59 |
| N ........ | 42 | 4·34 | — | — | 4·41 | — |
| O ........ | 48 | 4·95 | — | — | — | — |
| | 968·48 | 100·00 | | | | |

Wie diese Analysen ergeben, muss auf das Cholesterylchlorid unter den eingehaltenen Umständen neben $N_2O_3$ auch NOCl eingewirkt haben, und aus dem zuerst entstandenen Product salpetrige Säure abgespalten worden sein.

Der eben beschriebene Körper wurde mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumacetat behandelt. Bei diesem Vorgange findet bloss ein Ersatz von zwei Chloratomen durch ein Sauerstoffatom statt. Nach dem Eindampfen, Waschen mit Wasser, Aufnehmen des Rückstandes in Äther und Verdunsten des letzteren wurde ein in schönen, langen, farblosen Nadeln krystallisirender Körper erhalten, dessen Schmelzpunkt bei 147° C. liegt und der bei der Analyse die folgenden Zahlen lieferte:

I. 0·3074 *g* gaben 0·2843 *g* Wasser und 0·7978 *g* Kohlensäure

II. 0·3405 *g* gaben 0·0841 *g* Chlorsilber und 0·0174 *g* Silber.

III. 0·5017 *g* gaben 21 *cm*³ Stickstoff bei 19°6 C. und 743 *mm* Quecksilber.

| | Berechnet für $C_{54}H_{89}Cl_2N_3O_4$ | | Gefunden | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | I | II | III |
| C ........ | 648 | 70·92 | 70·78 | — | — |
| H ........ | 89 | 9·74 | 10·28 | — | — |
| Cl ....... | 70·74 | 7·74 | — | 7·78 | — |
| N ........ | 42 | 4·60 | — | — | 4·71 |
| O ........ | 64 | 7·00 | — | — | — |
| | 913·74 | 100·00 | | | |

Wenn die beiden eben beschriebenen Körper an sich auch kein besonderes Interesse zu bieten schienen, so haben wir die Mittheilung darüber dennoch für wichtig gehalten, weil für den letztgenannten Körper von der Zusammensetzung $C_{54}H_{89}Cl_2N_3O_4$ ein bemerkenswerthes Analogon besteht. Es ist dies ein Derivat des Stilbens, welches Lorenz[1] bei der Behandlung des letzteren mit rauchender Salpetersäure und darauffolgendes Kochen des Reactionsproductes mit Alkohol erhalten hat und dem er die Formel $C_{28}H_{22}N_3O_4$ beilegt.[2]

### *B.* Cholesten (Hydrocholesterylen).

Trägt man gepulvertes salpetrigsaures Natron in eine Aufschwemmung von Cholesten in reiner Salpetersäure ein, so schmilzt das letztere zu einem Öl; bei kurzem Stehen tritt ein Aufschäumen der Öltropfen ein.

Beim Eingiessen in Wasser erstarrt die schaumige Masse zu einer gelblichgrünen festen Substanz, welche nach dem Waschen mit Wasser aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Man erhält so ganz schwach gelblich gefärbte, warzenförmige Krystallaggregate. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 105° C. Sie lieferten nach dem Trocknen bei 100° bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0·2075 *g* gaben 0·1918 *g* Wasser und 0·5997 *g* Kohlensäure.

II. 0·2625 *g* gaben 8·0 *cm*³ Stickstoff bei 22° C. und 746 *mm* Quecksilber.

| | Berechnet für | | | Gefunden | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $C_{27}H_{47}NO_3$ | $C_{27}H_{45}NO_3$ | $C_{27}H_{43}NO_3$ | I | II |
| C | 77·70 | 78·07 | 78·45 | 78·82 | — |
| H | 11·27 | 10·84 | 10·41 | 10·27 | — |
| N | 3·36 | 3·37 | 3·39 | — | 3·42 |

Wie aus dieser Zusammenstellung hervorgeht, ist auch hier das erhaltene Product wasserstoffärmer, als erwartet

[1] Ber. VII, 1096.

[2] Für diese Analogie ist es irrelevant, dass bei der Aufstellung dieser Formel in Bezug auf den Wasserstoff ein Irrthum unterlaufen sein muss.

werden konnte.[1] Der Körper ist aber analog dem oben be schriebenen Product aus Cholesterylchlorid als ein veränderte Nitrosit oder Nitrosat, also als ein Additionsproduct aufzufasse da derselbe nicht mehr Brom zu addiren vermag.

### C. Cholesterin.

Trotz mehrfach wiederholter Bemühungen ist es uns nic gelungen, das von Preis und Raymann[2] beschriebene, feinen Nadeln vom Schmelzpunkte 120—121° krystallisirend Dinitrocholesterin zu gewinnen. Wir arbeiteten sowohl nac der von den genannten Autoren gegebenen Vorschrift, als auc im Hinblick auf die beim »Nitrocholesterylchlorid« gewonnene Erfahrungen, nach dem bei der Darstellung des letzteren ang wandten Verfahren, erhielten aber stets gelbe, amorphe Pr ducte, welche in wässeriger Kalilauge sich auflösten und dem »Trinitrocholesterylen« von Latschinoff[3] wahrschei lich in naher Beziehung stehen.

Die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure ist jede falls keine einfache und glatte. Zunächst tritt auch hier ei Entfärbung der Salpetersäure ein, die Reaction geht jedo unter Erwärmen der Flüssigkeit und starkem Aufschäumen d Masse weiter. Selbst als wir vorsichtsweise mit kleinen Po tionen und gekühlter Salpetersäure arbeiteten, die geschmolze Masse sofort abhoben und in Wasser brachten, erhielten w nur ein amorphes, in Alkohol relativ leicht lösliches Product.

Da ein Körper von saurer Beschaffenheit vorlag, versuchte wir Salze zu gewinnen,[4] was auf folgendem Wege gelang. Z kalten alkoholischen Lösung der Substanz wurde eine fris bereitete alkoholische Kalilösung gesetzt; unter Rothfärbu der Flüssigkeit schied sich dabei eine tief rothgefärbte Kaliu verbindung aus, welche mit Alkohol, in dem sie etwas lösl ist, und dann mit Äther sorgfältig gewaschen wurde. Die rothe Masse löst sich warm in Wasser auf; wird diese Lösu mit der Auflösung der Erdalkali- oder Schwermetallsalze ve

[1] Siehe oben S. [illegible]
[2] Ber. Ber. X[illegible], [illegible]
[3] Siehe Beilstein, II. Aufl., II. Bd., S. [illegible]
[4] Vergl. auch Reinitzer, Monatshefte für Chemie, [illegible], IX, 44[illegible]

setzt, so entstehen voluminöse, flockige Niederschläge, welche beim Erhitzen der Flüssigkeit körnige Beschaffenheit annehmen. Ein so dargestelltes ockergelbes Silbersalz und eine hellolivenfarbige Kupferverbindung lieferten Zahlen, welche zu einer Formel $C_{18}H_{27}NO_4$ für die Säure führten:

Silbersalz.

I. 0·2017 *g* bei 100° getrocknet, lieferten 0·1088 *g* Wasser, 0·3755 *g* Kohlensäure und 0·0505 *g* Silber.

II. 0·3334 *g* gaben 9·5 *cm*³ Stickstoff bei 18° C. und 753 *mm* Druck.

| | Berechnet für $C_{18}H_{26}NO_4Ag$ | Gefunden I | Gefunden II |
|---|---|---|---|
| C ......... | 50·51% | 50·77 | — |
| H ......... | 6·08 | 5·99 | — |
| N ......... | 3·27 | — | 3·28 |
| Ag ........ | 25·17 | 25·04 | — |

Kupfersalz.

0·2135 *g* gaben 0·0245 *g* Kupferoxyd.

| | Berechnet für $(C_{18}H_{26}NO_4)_2Cu$ | Gefunden |
|---|---|---|
| Cu ....... | 8·99 | 9·15 |

---

In der nachfolgenden Tabelle finden sich alle jene von Anderen[1] und von uns dargestellten Körper zusammengestellt, von denen man mit Sicherheit entscheiden kann, ob sie zur Cholesten- (Hydrocholesterylen-) Reihe oder zur Cholestan-Reihe gehören.

---

[1] Walitzky, Planer, Raymann, Wislicenus und Moldenhauer, Reinitzer, Obermüller.

| Cholesten-Reihe | Cholestan-Reihe |
|---|---|
| Cholesten, $C_{27}H_{46}$ (Hydrocholesterylen). | — |
| | Dichlorcholestan, $C_{27}H_{46}Cl_2$ (Cholestendichlorid). |
| | Dibromcholestan, $C_{27}H_{46}Br_2$ (Cholestendibromid) α- und β-Verbindung. |
| Cholesterylchlorid, $C_{27}H_{45}Cl$ (Chlorcholesten). | Trichlorcholestan, $C_{27}H_{45}Cl_3$ (Cholesterylchloriddichlorid). |
| | Dibromchlorcholestan, $C_{27}H_{45}ClBr_2$ (Cholesterylchloriddibromid). |
| Cholesterin, $C_{27}H_{45}OH$ (Oxycholesten). | Cholesterindichlorid, $C_{27}H_{45}Cl_2OH$ (Dichloroxycholestan). |
| | Cholesterindibromid, $C_{27}H_{45}Br_2OH$ (Dibromoxycholestan). |
| | Dichlorcholesterindichlorid, $C_{27}H_{43}Cl_4OH$ (Tetrachloroxycholestan). |
| Ester und Benzyläther des Cholesterins. | Ester der Vorigen. |

Die Körper der Cholestan-Reihe zeigen gegenüber den Cholestenkörpern gemeinsame charakteristische Unterschiede bei der Einwirkung einzelner Reagentien. Diese Unterschiede geben sich durch eine viel geringere Reactionsfähigkeit der ersteren kund, was offenbar mit dem Fehlen einer ungesättigten Gruppe in Zusammenhang zu bringen ist. Gegenüber kalter concentrirter Schwefelsäure sind beispielsweise die Chlor- und Brom-Additionsproducte des Cholesterylchlorids, sowie des Cholestens völlig indifferent, während das Cholesterylchlorid und das Cholesten sofort unter Weichwerden gelbe bis gelbrothe Färbung annehmen. Cholesterindichlorid verhält sich

gegen concentrirte Schwefelsäure ebenfalls verschieden vom Cholesterin, es nimmt nur eine schwachrothe Färbung an, ohne dass die Flüssigkeit Fluorescenz zeigen würde.

Ganz analog fällt die Reaction der Cholestankörper mit Chloroform und Schwefelsäure negativ oder nur äusserst schwach aus, während die Cholestenkörper eine starke Farbenreaction zeigen.

Besonders auffallend ist der Unterschied der Körper beider Reihen gegenüber rauchender Salpetersäure. Übergiesst man damit Proben der einzelnen Substanzen, so tritt bei den Cholestenkörpern ausnahmslos unter Verflüssigung eine mehr oder weniger heftige Reaction ein, während die Cholestankörper ganz unangegriffen bleiben.

Die Liebermann'sche Cholestolreaction[1] zeigen beide Reihen. Ebenso ist ein wesentlicher Unterschied im Verhalten gegen Permanganat und Sodalösung nicht wahrzunehmen; beide entfärben das Permanganat bei längerem Kochen.

Von sonstigen Reactionen wollen wir erwähnen, dass das Cholesten beim gelinden Erwärmen mit Jod reichlich Jodwasserstoff entwickelt und dass beim Erhitzen desselben mit Schwefel grosse Mengen von Schwefelwasserstoff entweichen. Mit dem Studium dieser wichtigen Reactionen, sowie mit dem der Oxydationsproducte verschiedener Cholesterinderivate sind wir beschäftigt.

---

Aus der vorliegenden Literatur und unter Heranziehung der Schlussfolgerungen, welche sich aus dem Vorstehenden ergeben, lassen sich vorläufig folgende allgemeine Gesichtspunkte bezüglich der Constitution des Cholesterins und seiner nächsten Abkömmlinge aufstellen:

1. Die Körper der Cholesten-Reihe, welcher das Cholesterin selbst angehört, addiren nur ein Molekül Halogen. Dem hypothetischen Grenzkohlenwasserstoffe, Cholestan, muss demnach die Formel $C_{27}H_{48}$ zugeschrieben werden. Daraus ergibt sich

[1] Berl. Ber., XVIII, 1804.

zunächst, dass die Cholestenkörper ringförmige Bindungen ent halten müssen.

2. Der der ganzen Gruppe der Cholesterinkörper zu Grund liegende Kohlenwasserstoff muss mindestens ein asym metrisches Kohlenstoffatom enthalten.

3. In keinem Falle ist es bisher gelungen, durch Einwirkun von alkoholischer Kalilauge aus den Halogenadditionsproducte der Körper der Cholesten-Reihe eine glatte Abspaltung vo Halogenwasserstoff zu erzielen, wie sie bei Additionsproducte der Körper mit der Gruppe —CH = CH— stets verläuft. Ir Gegensatze zu diesen zeigen die Chloradditionsproducte de Cholestenkörper eine bemerkenswerthe Beständigkeit. Di einfachste Erklärung dieser Thatsache ist die, dass an di beiden Kohlenstoffatome, an denen die Addition stattfinde kein Wasserstoff, sondern je zwei Kohlenstoffatome gebur den sind.

4. Die sub 1 gemachte Annahme, dass in den Cholester körpern ringförmige Bindungen vorliegen, führt zu der weitere Folgerung, dass diese Ringe hydrirt sein müssen. Die Bean wortung der Frage, ob alle Ringe vollständig hydrirt sin hängt davon ab, dass es gelingt, nachzuweisen, ob die ung sättigte Gruppe einem Ringe angehört oder nicht. Im erstere Falle hätten wir es mit terpen-naphtenartigen Körpern, i letzteren mit conjugirten Naphtenen zu thun.[1] Theilweis kommen wir also zu Folgerungen, welche schon wiederho geäussert worden sind. Schon Walitzky,[2] dann C. Liebe mann[3] und Th. Weyl[4] wiesen auf Analogien zwischen de Cholesterinkörpern und Terpenen hin.

[1] Die Annahme vollständig hydrirter Körper mit ringförmiger Bindu im Thierkörper bietet nichts Auffälliges mehr, da ja ein Repräsentant dies Gruppe, der Inosit, daselbst vorkommt. Schon G. Krämer und W. Böt cher (Berl. Ber., XX, a, 595) haben auf ein solches Vorkommen hingewiese indem sie sagen: »In vielen, aus dem Lebensprocesse der Pflanzen und Thie resultirenden Stoffen.... kann der Naphtenring vorausgesetzt werden«.

[2] Berl. Ber., IX, 1876, S. 1310.

[3] Berl. Ber. XVIII, 1885, S. 1803.

[4] Arch. für Anat. und Physiol. Physiol. Abth., 1886, S. 182.

5. Zur Erklärung der Erscheinung, dass es unmöglich ist, beim Cholesten eine Isomerie aufzufinden und dass sich von demselben zwei wohl charakterisirte Brom-Additionsproducte ableiten, von denen das niedriger schmelzende sich leicht in das andere mit höherem Schmelzpunkte überführen lässt, glauben wir stereochemische Vorstellungen heranziehen zu müssen. Es ist unverkennbar, dass hier eine bemerkenswerthe Analogie mit dem Stilben[1] und seinen beiden Chloradditionsproducten besteht, von denen ebenfalls das niedriger schmelzende in das höher schmelzende übergeführt werden kann.

---

[1] Siehe auch S. 109.

## III. SITZUNG VOM 18. JÄNNER 1894.

Der Secretär legt das erschienene Heft VIII (October 1893) des 102. Bandes der Abtheilung II. a. der Sitzungsberichte vor.

Das k. k. Ackerbau-Ministerium übermittelt ein Exemplar des von demselben veröffentlichten Werkes: »Geologisch-bergmännische Karten mit Profilen von Idria nebst Bildern von den Quecksilber-Lagerstätten in Idria.«

Herr Prof. Dr. R. v. Wettstein übersendet eine im botanischen Institute der k. k. deutschen Universität Prag ausgeführte Arbeit von Dr. Friedrich Czapek, betitelt: »Zur Kenntniss des Milchsaftsystems der Convolvulaceen«.

Herr Dr. Stanislaus Klemensiewicz, Professor am k. k Gymnasium in Rzeszow, übersendet eine Abhandlung: »Beiträge zur geographischen Verbreitung der Schmetterlinge in Galizien.«

Das w. M. Herr Hofrath Prof. C. Claus überreicht eine Abhandlung des Herrn Carl Grafen Attems in Wien, betitelt. »Die Copulationsfüsse der Polydesmiden.«

Ferner überreicht Herr Hofrath Claus eine Arbeit des Herrn A. König in Wien, unter dem Titel: »*Hemispeiropsis comatulae*, eine neue Gattung der Urceolariden.«

Das c. M. Herr Oberst A. v. Obermayer überreicht den Bericht über die im vorigen Jahre in Gemeinschaft mit Herrn Hauptmann A. Schindler im Auftrage der kaiserl. Akademie ausgeführte »Trigonometrische Höhenbestimmung des hohen Sonnblick, in der Goldberggru[illegible] Tauern«.

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer überreicht eine Mittheilung des Herrn Prof. Dr. E. Kobald in Leoben über eine »Verallgemeinerung eines Appel'schen Satzes aus der Theorie der Wärmeleitung«.

Das c. M. Herr Prof. K. Grobben in Wien überreicht eine Abhandlung: »Zur Kenntniss der Morphologie, der Verwandtschaftsverhältnisse und des Systems der Mollusken.«

Herr Prof. Dr. Ed. Lippmann in Wien überreicht eine Abhandlung: »Über ein isomeres Jodmethyl-Brucin.«

Herr Dr. Gustav Jäger in Wien überreicht eine Abhandlung: »Über die Beziehung zwischen Helligkeit und Eigenbewegung der Fixsterne«.

---

# Über ein isomeres Jodmethyl-Brucin

von

**Ed. Lippmann.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ed. Lippmann
an der k. k. Universität in Wien.

Das Brucin unterscheidet sich vom Strychnin, dass zwei Atome Wasserstoff durch zwei Methoxylgruppen ersetzt sind, so dass für das erstere Alkaloid die Formel $C_{15}H_{17}N_2O_2$—$C_6H_2(OCH_3)_2$ angenommen wird. Der Rest $C_{15}H_{17}N_2O_2$ enthält zwei Stickstoffatome, wovon das eine einem Chinolinring, das andere vielleicht einem Indol oder Carbazolring angehört. Die Function dieser beiden Stickstoffatome ist also verschieden. Es war nun möglich, dass durch Addition von Methyljodid an Brucinjodhydrat $C_{23}H_{26}N_2O_4HJ$ ein mit dem durch Anlagerung von Jodmethyl an Brucin erhaltenen Jodid Isomeres erhalten werde.

Diese Reaction wäre vollkommen analog jener des Cinchonins, wie dieselbe von Skraup[1] und mir[2] bereits mitgetheilt worden ist.

Brucinjodhydrat wird erhalten, wenn man reines Brucin — es wurde das von Merck in Darmstadt bezogene Alkaloid verwendet — in Wasser suspendirt und verdünnte Jodwasserstoffsäure zusetzt, bis die Lösung noch deutlich alkalisch reagirt. Das so erhaltene Jodhydrat krystallisirt in weissen Nadeln, die abgesaugt und auf einer Thonplatte getrocknet wurden. Es wurde nun eine abgewogene Menge desselben in Weingeist

[1] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, Septemberheft 1893.

[2] Akadem. Anzeiger, 1893, Nr. 21.

gelöst und diese Lösung mit der molecularen Quantität Methyljodid im Einschlussrohr am Wasserbade längere Zeit erhitzt.[1] Das hiebei entstehende Jodmethyl-Brucinjodhydrat ist in kaltem Alkohol sehr schwer löslich, so dass der Röhreninhalt zunächst abgesaugt wurde, wobei der grösste Theil in farblosen Krystallen erhältlich ist.

Werden dieselben mit Ammon zersetzt, so erhält man Nadeln, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind. Sie wurden desshalb aus diesem Mittel wiederholt umkrystallisirt. Man erhält dann dünne Prismen, die bei 198—200° durchsichtig werden und sich bei 260° unter heftigem Aufbrausen und Schwärzen zersetzen.

I. 0·2697 *g* wasserfreier Substanz, die bei 120° constantes Gewicht zeigte, wurden mit einem Überschusse von Silbernitrat und verdünnter Salpetersäure zersetzt, digerirt etc. und gaben 0·1163 *g* Jodsilber.

II. 0·3317 *g* lieferten bei 130°, wie oben getrocknet und behandelt, 0·1439 *g* Jodsilber.

| | Gefunden | | Berechnet für |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | $C_{23}H_{26}N_2O_4CH_3J$ |
| J | 23·30 | 23·44 | 23·69 |

Das isomere Brucinjodmethylat, das bereits von Stahlschmidt[2] und Tafel[3] untersucht worden ist, wird sehr leicht durch Anlagerung von Jodmethyl an Brucin erhalten; es stellt glänzende Blättchen dar, die sich, ohne zu schmelzen, bei 270° schwärzen und sich unter Aufbrausen bei 280°[4] zersetzten.

Die ausführliche Untersuchung dieser Verbindungen, das Studium ihrer Zersetzungen, sowie die Anwendung dieser Reaction auf das verwandte Strychnin möge mir für einige Zeit vorbehalten bleiben.

---

[1] Unter näher zu erforschenden Bedingungen bleibt, wie ich später gefunden, das Brucinjodhydrat intact.

[2] J. 1859.

[3] Ber., 23.

0°, Hansen 270°.

# SITZUNGSBERICHTE

DER

# KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

---

## MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

---

CIII. BAND. II. HEFT.

---

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

## IV. SITZUNG VOM 1. FEBRUAR 1894.

Der Vorsitzende gedenkt des Verlustes, welchen die kaiserliche Akademie und speciell diese Classe durch das am 25. Jänner l. J. erfolgte Ableben des wirklichen Mitgliedes Herrn Hofrath Prof. Dr. Emil Weyr erlitten hat.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide über diesen Verlust durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Das Curatorium der Schwestern Fröhlich-Stiftung in Wien übermittelt die diesjährige Kundmachung über die Verleihung von Stipendien aus dieser Stiftung zur Unterstützung bedürftiger und hervorragender schaffender Talente auf dem Gebiete der Kunst, Literatur und Wissenschaft.

Herr Prof. Dr. A. Adamkiewicz in Wien übersendet eine Arbeit unter dem Titel: »Die Stauungspapille und ihre Bedeutung als eines Zeichens von gesteigertem Druck in der Höhle des Schädels«.

Herr Dr. Alfred Nalepa, Professor am k. k. Staatsgymnasium in Wien (IV. Bezirk), übersendet eine vorläufige Mittheilung über »Neue Gallmilben« (9. Fortsetzung).

Der Secretär legt folgende behufs Wahrung der Priorität eingesendete versiegelte Schreiben vor, und zwar:

Von Herrn Dr. Alexander Marmorek in Wien

1. »Neues Heilverfahren gegen die septischen Krankheiten«,
2. »Über den Ersatz der chirurgischen Drainage«;

ferner von Herrn Friedrich Strohmer, Vorstand der chemisch-technischen Versuchsstation des Centralvereines für

Rübenzucker-Industrie in der österreichisch-ungarischen Monarchie in Wien

3. »Beitrag zur Prophylaxis parasitärer Krankheiten der landwirthschaftlichen Culturpflanzen«.

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht zwei im pharmacognostischen Institute der Universität Lemberg ausgeführte Arbeiten:

1. »Über die $\alpha$-Epichlorhydrin-Verbindungen« von Prof. L. Niemiłowicz.
2. »Über eine neue pyknometrische Dichtebestimmungsmethode der weichen Fette« von Z. Zawalkiewicz.

---

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Obermayer, A. v., Zur Erinnerung an Josef Stefan, k. k. Hofrath und Professor der Physik an der Universität in Wien. Wien und Leipzig, 1893; 8°.

# Über die α-Epichlorhydrinpiperidin-Verbindungen

von

Prof. Dr. **Ladislaus Niemiłowicz.**

**Aus dem pharmacognostischen Institute der k. k. Universität in Lemberg.**

Die Verbindungen des Epichlorhydrins mit organischen Basen sind bis jetzt wenig studirt worden. Die Untersuchungen von J. v. Hörmann,[1] Reboul,[2] L. Balbiano,[3] F. Gerhard,[4] A. Fouconnier[5] und Anderen erstrecken sich nur auf einzelne Reactionsproducte, und es war der Zweck der vorliegenden Arbeit, den ganzen Mechanismus der Einwirkung eines secundären Amins (und zwar des Piperidins) auf das α-Epichlorhydrin zu studiren. Das Piperidin verbindet sich mit dem α-Epichlorhydrin direct vermischt unter starker Wärmeerzeugung und explosionsartigen Erscheinungen, wobei eine rothbraune, glasige, äusserst giftige Substanz entsteht. Es ist daher nothwendig, die Einwirkung dieser beiden Körper auf einander in verdünnenden Medien, und zwar sowohl in Wasser, als auch in wasserfreiem Äther zu beobachten.

---

[1] Berl. Ber., 15*a*, S. 1541.
[2] Compt. rend., 97, p. 1448.
[3] Berl. Ber., 20*c*, S. 329.
[4] Berl. Ber., 24*a*, S. 352.
[5] Compt. rend., 106, p. 605 und 107, p. 250.

### Die Einwirkung des Piperidins auf α-Epichlorhydrin in Wasser.

Werden äquivalente Mengen Piperidins auf ein in 10facher Menge Wasser suspendirtes α-Epichlorhydrin gegossen und heftig geschüttelt, so erwärmt sich das Gemenge, und wenn man die Reactionstemperatur nicht bis 100° steigen lässt, bildet sich ein öliger Bodensatz unter der milchigen, wässerigen Flüssigkeit.

Mit Äther kann man dem Gemische eine Base entziehen, welche durch Überführung in wässerige Salzsäure und Abscheidung mit genau adäquater Menge Natronlauge gereinigt eine dicke farblose Flüssigkeit darstellt, welche bei gewöhnlichem Drucke nicht unzersetzt destillirbar ist, ein in Wasser leicht lösliches, nicht hygroskopisches, in langen Säulen krystallisirendes salzsaures Salz (Schmelzpunkt 156·5°) bildet und mit Platinchlorid eine in hochgelben Säulen und Büscheln krystallisirende, ziemlich schwer lösliche Verbindung liefert.

Die Analyse dieses Salzes ergab:

I. 0·23835 *g* Substanz gaben 0·06085 *g* Platin.
II. 0·2317 *g* Substanz gaben 0·0590 *g* Platin.

| | In 100 Theilen | | Berechnet für $(C_8H_{16}NOCl)_2+2HCl+PtCl_4$ |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| Pt ....... | 25·53 | 25·46 | 25·39% |

Es ist somit und auf Grund folgender Untersuchungen ein Chlorhydrinpiperidin, und zwar in Unterscheidung von anderen Stereoisomeren das (1) Chlorhydrinpiperidin

```
                        CH2—Cl
                         |
         CH2 CH2    HO—CH
                         |
CH2 <           > N —— CH2
         CH2 CH2
```

Durch Erwärmung dieser Base in wasserfreier ätherischer Lösung am Rückflusskühler mit gepulvertem Ätznatron durch eine Stunde bildet sich eine neue Base.

Dieselbe siedet unzersetzt bei 198° (uncorrigirt), ist farblos und leichtflüssig und zeigt folgende Zusammensetzung:

0·16115 *g* Substanz gaben 0·4000 *g* $CO_2$ und 0·1578 *g* $H_2O$

| | In 100 Theilen | Berechnet für $C_8H_{15}NO$ |
|---|---|---|
| C ...... | 67·72 | 68·08% |
| H ...... | 10·88 | 10·63 |

Diese Base entsteht somit aus dem (1) Chlorhydrinpiperidin analog der Bildung von α-Epichlorhydrin aus den Dichlorhydrinen und ist somit als ein α-Epipiperidinhydrin anzusprechen.

$$CH_2\langle\begin{matrix}CH_2\ CH_2\\ \\ CH_2\ CH_2\end{matrix}\rangle N - CH_2 - CH\langle\begin{matrix}\\ O\end{matrix}\rangle CH_2$$

Mit wässeriger Salzsäure verbindet sich diese Base schon in der Kälte nach einiger Zeit wieder zu einem Chlorhydrinpiperidin, dieses aber bildet ein Platindoppelsalz, welches in Wasser viel leichter löslich ist, nicht mehr in hochgelben Säulen, sondern in goldgelben Blättchen krystallisirt und besonders durch eine charakteristische Krystallform ausgezeichnet ist.

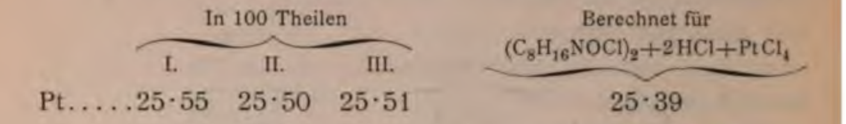
Es bilden sich nämlich lauter langgestreckte parallelkantige Blättchen, welche einerseits stumpf, anderseits mit einer Spitze, deren Winkel 71·5° beträgt, enden.

Dieses Platindoppelsalz gehört somit zu einer anderen stereoisomeren Base, die ich als (2) Chlorhydrinpiperidin bezeichne.

$$CH_2\langle\begin{matrix}CH_2\ CH_2\\ \\ CH_2\ CH_2\end{matrix}\rangle N - CH_2 - CH(OH) - CH_2.Cl$$

Die Analysen dieses Platindoppelsalzes ergaben:

I. 0·15850 *g* Substanz gaben 0·04050 *g* Platin.
II. 0·06900 *g* Substanz gaben 0·01760 *g* Platin.
III. 0·1707 *g* Substanz gaben 0·04355 *g* Platin.



| | In 100 Theilen | | | Berechnet für $(C_8H_{16}NOCl)_2+2HCl+PtCl_4$ |
|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | |
| Pt..... | 25·55 | 25·50 | 25·51 | 25·39 |

Die Platindoppelsalze beider stereoisomerer Formen schmelzen bei schneller Erhitzung unter geringer Zersetzung bei 189°.

Das (1) Chlorhydrinpiperidin zeigt beim Erwärmen in Lösungen ein ganz eigenthümliches Verhalten.

Wird z. B. ihre ätherische Lösung am Wasserbade erwärmt oder längere Zeit stehen gelassen, so scheiden sich nach und nach weisse, cholestearinartige Krystalle, welche in wasserfreiem Äther nicht mehr, in Wasser aber sehr leicht löslich, ja hygroskopisch sind.

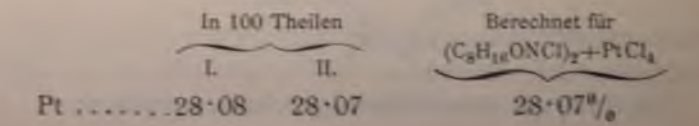
Mit wasserfreiem Äther schnell gewaschen und im Vacuum bei 60° getrocknet, schmelzen sie gegen 141° unter Bildung später zu erörternder Ammoniumverbindungen.

Mit wässerigen Ätzalkalien geben sie in der Kälte keine freie Base, haben aber ihrerseits eine schwach alkalische Reaction, sind chlor- und hydroxylhältig, mit einem Worte sie entsprechen vollständig einer hydroxylirten Chlorammoniumverbindung.

Dieselbe gibt mit Platinchlorid eine gut krystallisirende, in Wasser ziemlich schwer lösliche Verbindung, welche in Prismen und Rhomben mit charakteristischem flachen Winkel von 77·5° sich ausscheidet.

Ihre Analysen ergaben:

I. 0·2295 *g* Substanz gaben 0·06445 *g* Platin.
II. 0·14785 *g* Substanz gaben 0·04150 *g* Platin.



| | In 100 Theilen | | Berechnet für $(C_8H_{16}ONCl)_2+PtCl_4$ |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| Pt ....... | 28·08 | 28·07 | 28·07% |

Es hat sich somit aus dem (1) Chlorhydrinpiperidin ein Piperidiniumhydrinchlorid [1] etwa nach folgender Gleichung gebildet.

$$
\begin{array}{l}
\qquad\qquad\qquad\qquad CH_2.Cl \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\;\, | \\
\quad CH_2\;CH_2\;\; HO-CH \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\;\, | \\
CH_2 \langle\;\rangle N - CH_2 \\
\quad CH_2\;CH_2
\end{array}
$$

verwandelt sich in

$$
\begin{array}{l}
\qquad\quad CH_2-Cl \\
HO-CH \qquad\;\; CH_2\;CH_2 \\
\qquad\quad CH_2N \langle\;\rangle CH_2 \\
\qquad\qquad\quad CH_2\;CH_2
\end{array}
$$ [2]

Um diese Annahme zu beweisen, mussten vor Allem zwei Sachen dargethan werden: erstens dass das Piperidiniumhydrinchlorid selbst keine di- oder polymere Ammoniumverbindung ist und zweitens, dass sich der Piperidinrest an dem seitlichen und nicht an dem mittleren Kohlenstoffatom angelagert hat.

Es war naheliegend, die erste dieser Fragen auf kryoskopischem Wege zu entscheiden, wobei sich aber ergeben hat, dass die Moleculargrösse des untersuchten Körpers auf diese Weise nicht bestimmt werden kann und dass sich vielmehr bis zu einer gewissen Grenze bei fortgesetztem Zusatz der Substanz die Erstarrungstemperatur der Essigsäure erhöht.[3]

---

[1] Das Piperidiniumhydrinchlorid ist, wie aus dem Folgenden erhellt, keine atomistische, sondern nur eine moleculare Ammoniumverbindung, und ich habe diesen Namen gewählt zum Unterschiede von den atomistischen Piperiliumchloriden, die aus dem vorigen entstehen und mit demselben iso- und polymer sind.

[2] Viel anschaulicher kann man diese Verhältnisse mit Kohlenstoffmodellen darstellen.

[3] Nachdem diese Beobachtung auch bei anderen Ammoniumverbindungen gemacht wurde und wahrscheinlich auf der Bildung riesiger Molecularverbindungen beruhend gesetzmässige Verhältnisse vermuthen lässt, so wird sie zum Gegenstande specieller Untersuchungen gemacht werden.

Die Lösung der ersten Frage gelang durch die Untersuchung der Producte, die durch die Einwirkung von wässeriger Natronlauge auf das Piperidiniumhydrinchlorid entstehen.

Während nämlich dieser Körper in verdünnter saurer Lösung sowohl in der Kälte, als auch in der Hitze unveränderlich ist, verändert es sich sowohl durch die Einwirkung von Alkalien, als auch durch Erhitzen für sich.

Im ersten Falle entsteht eine Dioxyäthylenbase, im zweiten bilden sich Chlorpiperiliumhydrine.

### Einwirkung wässeriger Natronlauge auf das Piperidiniumhydrinchlorid.

Setzt man zu einer wässerigen höchstens 10% Lösung von Piperidiniumhydrinchlorid eine 10% Natronlauge in einer für die Bindung der ganzen Salzsäure nothwendigen Menge zu und erwärmt langsam am Wasserbade, so scheiden sich nach einiger Zeit fettglänzende kleine Blättchen aus, die folgendes Verhalten zeigen.

Sie sind in Wasser beinahe ganz unlöslich, lösen sich aber leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin etc. Sie lassen sich aus verdünntem Alkohol oder Ligroin leicht umkrystallisiren, schmelzen bei 109° und sieden in reinem Zustande gegen 350°. Sie bilden nicht hygroskopische Salze und geben ein in nadelförmigen Kryställchen, gewöhnlich aber in dendritischen Formen ausschiessendes, in Wasser schwer lösliches Platindoppelsalz.

I. 0·20230 *g* Substanz gaben 0·50405 *g* $CO_2$ und 0·19485 *g* $H_2O$.

II. 0·17315 *g* Substanz gaben 0·43135 *g* $CO_2$ und 0·16430 *g* $H_2O$.

| | In 100 Theilen | | Berechnet für C[illegible]H[illegible]$N_2O_2$ |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| C | 67·95 | 67·94 | 68·08% |
| H | 10·72 | 10·53 | 10·63 |

Die Analyse des Platindoppelsalzes ergab:

0·27785 *g* Substanz gaben 0·07875 *g* Platin.

| | In 100 Theilen | Berechnet für $C_{16}H_{30}N_2O_2+2HCl+PtCl_4$ |
|---|---|---|
| Pt...... | 28·34 | 28·07 |

Es ist somit ein mit Epipiperidinhydrin isomerer Körper, und es erschien wichtig, vor Allem die Frage über die Moleculargrösse dieses Körpers zu lösen.

Die kryoskopische Untersuchung im Beckmannischen Gefrierapparat nach Raoul ergab:

Die Menge der verwendeten Essigsäure = 16·07 *g*.

I. 0·1785 *g* Substanz erzeugen eine Gefrierpunktserniedrigung um 0·15°.

II. 0·46695 *g* Substanz erzeugen eine Gefrierpunktserniedrigung um 0·405°.

III. 0·9940 *g* Substanz erzeugen eine Gefrierpunktserniedrigung um 0·87.

| | Daraus ergibt sich die Moleculargrösse | Berechnet für $C_{16}H_{30}N_2O_2(C_2H_4O_2)_2$ |
|---|---|---|
| I....... | 413 | 402 |
| II....... | 396 | |
| III...... | 400 | |

Es folgt daraus, dass der neue Körper ein dimeres Epipiperidinhydrin ist, dass er eine bitertiäre Base sein muss, und nachdem dieselbe mit Essigsäureanhydrid unter keinen Umständen eine Acetylverbindung gibt, so wird damit der Beweis geliefert, dass die Verkettung der beiden Epipiperidinhydrine mittelst Sauerstoff nach Abspaltung von 2HCl aus zwei Molekülen Piperidiniumhydrinchlorids geschieht.

Der Process verläuft etwa nach folgender Gleichung:

$$2\,HO{-}CH\begin{cases}CH_2{-}Cl\\ CH_2N\langle\begin{smallmatrix}CH_2\,CH_2\\ \\ CH_2\,CH_2\end{smallmatrix}\rangle CH_2\end{cases} = \begin{matrix}CH_2\,CH_2\\ CH_2\langle\ \ \rangle N{-}H_2C\\ CH_2\,CH_2\ \ \ \ \ |\\ CH_2\ \boxed{Cl\ \ H}\ OHC\\ |\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ |\\ CH{-}O\boxed{H\ \ Cl}H_2C\\ |\ \ \ \ \ CH_2\,CH_2\\ CH_2N\langle\ \ \rangle CH_2\\ CH_2\,CH_2\end{matrix} =$$

$$= \begin{matrix}CH_2\,CH_2\\ CH_2\langle\ \ \rangle N{-}H_2C\\ CH_2\,CH_2\ \ O\ \ \ \ |\\ H_2C\ \ \ \ CH\\ HC\ \ \ \ CH_2\\ O\\ |\ \ \ \ CH_2\,CH_2\\ CH_2N\langle\ \ \rangle CH_2\\ CH_2\,CH_2\end{matrix} + 2\,HCl.$$

Dieses neue Diepiperidinhydrin kann man somit auch als eine Dioxyäthylenbase auffassen, da es einen Kohlen-Sauerstoff-Ring, welcher bereits von Wurtz[1] aus Äthylenoxyd durch Einwirkung von Brom um Quecksilber erhalten wurde, enthält. Ich nenne diesen Körper Biolin.

Für die Frage über die Constitution des Piperidiniumhydrinchlorids ergeben sich daraus folgende zwei Schlüsse:

1. kann dasselbe keine dimere Ammoniumverbindung sein;

2. muss es sich unter dem Einflusse von Alkalien und Wärme wieder in eine tertiäre Base dissociiren können, mit einem Worte, das Piperidiniumhydrinchlorid ist eine monomere, innere, moleculare Ammoniumverbindung.

Nach Abscheidung des Di-epipiperidinhydrins bleibt in der wässerigen Lösung eine Reihe von Körpern zurück, welche

---

[1] Ann. d. Ch., S. 323.

zum Theil chlorhältig, in Wasser leicht, in Äther nicht löslich sind und zweierlei Platinsalze geben. Die einen krystallisiren gut, in Drusen und Pyramiden, die anderen bilden amorphe Niederschläge, beide lösen sich schwer in Wasser.

Die Analysen der Platindoppelsalze ergaben für die ersteren Körper 27·98, für die zweiten 27·97% Platin.

Nachdem sowohl Poly-epipiperidinhydrine, als auch die Piperiliumhydrine in ihren Platindoppelsalzen beinahe dieselbe Platinmenge (28·07%) enthalten, so bilden sie wahrscheinlich den grössten Theil der nach Diepipiperidinhydrin in der alkalischen Lösung zurückbleibenden Körper.

## Über die Einwirkung der Wärme auf das Piperidiniumhydrinchlorid.

Wird ein reines, trockenes Piperidiniumhydrinchlorid über den Schmelzpunkt oder seine wässerige Lösung durch einige Zeit auf 100° erhitzt, so kann man in der resultirenden Substanz kein Piperidiniumhydrinchlorid mehr nachweisen.

Es bildet sich ein glasiger, nicht krystallisirender, in Wasser leicht unter Bildung einer dicken Flüssigkeit, in Äther gar nicht löslicher Körper, welcher, an der Luft erwärmt, sich leicht oxydirt und eine gelbliche bis bräunliche Farbe annimmt.

In Alkohol gelöst und mit Äther gefällt, erweist er sich als in allen Fractionen chlorhältig und spaltet durch Natronlauge keine tertiäre Base ab.

Sein Platindoppelsalz ist schwer löslich, nicht krystallinisch und zeigt folgende Zusammensetzung.

I. 0·22375 *g* Substanz gaben 0·2265 *g* $CO_2$ und 0·0946 *g* $H_2O$.

II. 0·07190 *g* Substanz gaben 0·02010 *g* Platin.

| | In 100 Theilen | | Berechnet für $(C_8H_{16}NOCl)_2PtCl_4$ |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| C | 27·61 | — | 27·77% |
| H | 4·69 | — | 4·63 |
| Pt | — | 28·09 | 28·07 |

Zum Nachweise der Hydroxylgruppe habe ich eine Acetyl- und eine Benzoesäureesterverbindung dargestellt, deren Platindoppelsalz folgende Zusammensetzung zeigte:

0·2581 *g* Substanz gaben 0·0564 *g* Platin.

| | In 100 Theilen | Berechnet für $(C_{30}H_{40}N_2Cl_2O_4)PtCl_4$ |
|---|---|---|
| Pt ..... | 21·85 | 21·58 |

In Anbetracht dessen, dass die neue Verbindung aus dem Piperidiniumhydrinchlorid durch blosses Erwärmen auf 100° in einer wässerigen Lösung entstehen kann, dass sie durch wässerige Ätzalkalien keine tertiäre Base abspaltet, dass sie eine Hydroxylgruppe enthält und dieselbe empirische Formel wie seine Muttersubstanz hat, wird man zu dem Schlusse gedrängt, dass sich durch Erwärmen des Piperidiniumhydrinchlorids diese moleculare Ammoniumverbindung in eine atomistische umwandelt, dass somit ein Chlorpiperiliumhydrin entsteht.

$CH_2—Cl$
HO—CH
$CH_2N$ $CH_2$ $CH_2$ $CH_2$
$CH_2$ $CH_2$

verwandelt sich in

$CH_2$
HO—CH Cl—N $CH_2$ $CH_2$ $CH_2$
$CH_2$ $CH_2$
$CH_2$

Da aus demselben Grunde wie bei dem Piperidiniumhydrinchlorid die Moleculargrösse des Chlorpiperiliumhydrins nicht bestimmt werden konnte, so kann man die Möglichkeit, dass ausser der monomeren auch polymere Ammoniumverbindungen entstehen, nicht von der Hand weisen.

Alle diese Körper zeichnen sich durch eine ausgesprochene, starke curareartige Wirkung aus.[1]

[1] L. Niemiłowicz, diese Sitzungsberichte, Jahrgang 1894.

Die angeführten Constitutionsformeln basiren auf der Annahme, dass der Piperidinrest sich mit dem α-Epichlorhydrin, und zwar an seinem seitlichen, nicht an dem mittleren Kohlenstoffatom verbindet.

Zur Begründung dieser Annahme führe ich Folgendes an:

1. Lässt sich aus dem (1) Chlorhydrinpiperidin die Salzsäure sehr leicht schon in der Kälte und sogar durch Piperidin abspalten.

2. Setzt sich das so gebildete Epipiperidinhydrin wieder sehr leicht mit Salzsäure in das Chlorhydrinpiperidin um.

3. Weist darauf das gefundene Dipiperidinderivat hin.

### Über das symmetrische Dipiperidinhydrin.

Wird auf das α-Epichlorhydrin mit einem Überschusse von Piperidin mit oder ohne Zusatz von Natronlauge in wässeriger Lösung eingewirkt und das Gemisch durch eine Stunde über dem Wasserbade erhitzt, so kann man der Flüssigkeit mit Äther eine Base entziehen, welche bei gewöhnlichem Drucke nicht unzersetzt destillirbar ist und unter 546 *mm* Druck bei 288° unzersetzt siedet.

Die Base krystallisirt schwer und schmilzt bei 11—12°.

Die Analyse der freien Base ergab:

0·19300 *g* Substanz gaben 0·4883 *g* $CO_2$ und 0·2020 *g* $H_2O$.

| | In 100 Theilen | Berechnet für für $C_{13}H_{26}N_2O$ |
|---|---|---|
| C..... | 69·00 | 69·02% |
| H..... | 11·62 | 11·50 |

Das Platindoppelsalz dieser Base ist in Wasser schwer löslich, krystallisirt in Pyramiden oder in Blättchen, die häufig gypsähnliche Zwillingskrystalle bilden, und zeigt folgende Zusammensetzung:

I. 0·20055 *g* Substanz gaben 0·0615 *g* Platin.
II. 0·1872 *g* Substanz gaben 0·05725 *g* Platin.

| | In 100 Theilen | | Berechnet für |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | $C_{13}H_{26}N_2O+2HCl+PtCl_4$ |
| Pt ..... | 30·60 | 30·58 | 30·55 |

Es ist somit ein Dipiperidinhydrin, und würde sich der Piperidinrest mit Epichlorhydrin an dem mittleren Kohlenstoffatom verbinden, so müsste lediglich ein unsymmetrisches Dipiperidinhydrin entstehen.

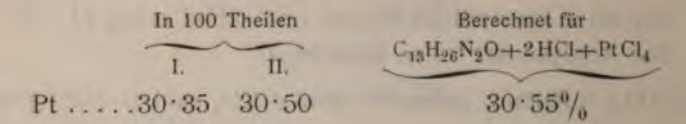
Ich habe nun sowohl aus dem symmetrischen, als auch aus dem unsymmetrischen Dichlorhydrin Dipiperidinderivate dargestellt in der Vermuthung, dass aus dem letzteren wenigstens theilweise ein unsymmetrisches Biderivat entstehen wird.

Es wurden zu diesem Zwecke Dichlorhydrine mit Piperidin und Natronlauge (1 : 2 : 2) in Wasser am Wasserbade erwärmt und das Reactionsproduct untersucht.

Es ergab sich, dass dabei immer dasselbe Dipiperidinhydrin gebildet wird, und zwar sowohl in Bezug auf die Siedetemperatur und Krystallform, als auch auf die Zusammensetzung.

Die Analysen der Platindoppelsalze dieser Dipiperidinhydrine ergaben:

I. 0·15875 *g* Substanz gaben 0·04820 *g* Platin.
II. 0·05573 *g* Substanz gaben 0·0170 *g* Platin.



| | In 100 Theilen | | Berechnet für $C_{13}H_{26}N_2O+2HCl+PtCl_4$ |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| Pt ..... | 30·35 | 30·50 | 30·55% |

Es ist selbstverständlich, dass man unter diesen Umständen in dem gefundenen Körper kein unsymmetrisches Dipiperidinhydrin vermuthen kann.

Dementsprechend zeigt auch diese Base im polarisirten Licht absolut keine Drehung, was bei einem asymmetrischen Dipiperidinhydrin zu erwarten wäre.

### Die Einwirkung des Piperidins auf α-Epichlorhydrin in wasserfreiem Äther.

Werden äquivalente Mengen Piperidins und α-Epichlorhydrins in der gleichen Gewichtsmenge wasserfreien Äthers gelöst, zusammengegossen und dann in engen Gefässen gut verschlossen stehen gelassen, so bilden sich nach einigen Stunden schon in der Zimmertemperatur weisse, nadelförmige

Krystalle. Dieselben sind wenig hygroskopisch, schmelzen schnell erhitzt bei 237°, sublimiren bei circa 200° und geben ein leicht lösliches, nadelförmig krystallisirendes Platindoppelsalz.

Die Analyse der ersten, resublimirten Fällung ergab:

0·1421 *g* Substanz gaben 0·2574 *g* $CO_2$ und 0·12335 *g* $H_2O$.

| | In 100 Theilen | Berechnet für $C_5H_{12}NCl$ |
|---|---|---|
| C ...... | 49·40 | 49·39% |
| H ...... | 9·64 | 9·88 |

Der zuerst ausfallende Körper ist somit das salzsaure Piperidin. Wird die ätherische Mutterlauge unter Vermeidung jeglicher Feuchtigkeit abgegossen und wieder stehen gelassen, so schiessen cholestearinförmige Krystalle des Piperidiniumhydrinchlorids aus, welche sich monatelang fortbilden können und zum Schlusse mit einer, ein beinahe unlösliches Platindoppelsalz liefernden Ammoniumverbindung verunreinigt sind.

In der letzten Mutterlauge bleiben dann das α-Epipiperidinhydrin, symmetrisches Dipiperidinhydrin und das überschüssige α-Epichlorhydrin.

Die Reaction verläuft somit folgendermassen:

Zuerst bildet sich das (1) Chlorhydrinpiperidin und verbindet sich, solange noch ein unverbundenes Piperidin in der Lösung vorhanden ist, mit dieser Base in das α-Epipiperidinhydrin und das salzsaure Piperidin. Dieses scheidet sich ab und bildet die erste Fällung. Der Rest des noch nicht gebundenen Piperidins wirkt auf das soeben gebildete α-Epipiperidinhydrin und verbindet sich zum symmetrischen Dipiperidinhydrin, welches in der Lösung bleibt. Nun bildet sich nach und nach aus dem unveränderten (1) Chlorhydrinpiperidin das Piperidiniumhydrinchlorid und fällt krystallinisch und so lange rein aus, bis infolge Concentration der Lösung durch theilweise Ätherverdampfung und infolge steigender Alkalescenz der Mutterlauge durch das gebildete Dipiperidinhydrin quaternäre Verbindungen zu entstehen beginnen.

Das ist wohl auch die bequemste Methode zur Darstellung des reinen Piperidiniumhydrinchlorids. Die ersten Krystallisationen werden als unrein entfernt, die weiteren aufgehoben, bis sich quaternäre Basen zu bilden anfangen. Um das letztere zu beschränken, setzt man zu den letzten Mutterlaugen etwas wasserfreien Äther zu.

Reiner erhält man den Körper, wenn man nach der eingangs erwähnten Methode das (1) Chlorhydrinpiperidin mit Äther abscheidet, die ätherische Lösung über frisch geglühtem kohlensaurem Kali trocknet und durch Stehenlassen an einem warmen Orte die Abscheidung des Piperidiniumhydrinchlorids veranlasst.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind folgende:

1. Es wurde der Einwirkungsprocess des Piperidins auf das α-Epichlorhydrin sowohl in wässeriger, als auch in wasserfreier ätherischer Lösung aufgeklärt.

2. Dabei entsteht zuerst das (1) Chlorhydrinpiperidin, welches mit Ätzalkalien in wasserfreier ätherischer Lösung sich in ein α-Epipiperidinhydrin verwandelt.

3. Aus dem letzteren bildet sich durch wässerige Salzsäure ein stereoisomeres (2) Chlorhydrinpiperidin.

4. Nach längerem Stehen oder bei leichter Erwärmung in Lösungen lagert sich das Chlorhydrinpiperidin in eine innere, moleculare Ammoniumverbindung, das Piperidiniumhydrinchlorid um.

5. Aus dem letzteren wurde durch Ätznatron in wässeriger Lösung eine Dioxyäthylenbase, und zwar das Biolin dargestellt.

6. Durch Erwärmung des Piperidiniumhydrinchlorids für sich entstehen quaternäre Basen: die Chlorpiperiliumhydrine.

7. Durch überschüssiges Piperidin entsteht aus dem α-Epichlorhydrin das symmetrische Dipiperidinhydrin.

8. Dieselbe Base entsteht sowohl aus dem symmetrischen, als auch aus dem asymmetrischen Dichlorhydrin.

---

# Über eine neue pyknometrische Dichtebestimmungs-Methode der weichen Fette

von

**Zdzisław Zawałkiewicz,**

*mag. pharm.*

Aus dem pharmakognostischen Institute der k. k. Universität in Lemberg.

(Mit 3 Textfiguren.)

Die bisherigen Dichtebestimmungs-Methoden der weichen Fette leiden, insofern sie den wissenschaftlichen Anforderungen entsprechen, an dem Mangel, dass sie sich nicht auf die gewöhnlichen Temperaturen beziehen, sondern nur für die Wärmegrade, welche für die Praxis ganz belanglos sind, gelten.

Die vorliegende Arbeit behandelt nun eine Methode, welche es zulässt, die Dichte weicher Fette in der gewöhnlichen Arbeitstemperatur von 15° C. mit absoluter Genauigkeit zu bestimmen.

Sie beruht darauf, dass ein Pyknometer durch entsprechende Vorrichtung derart mit einem weichen Fette gefüllt wird, dass bei seiner Abkühlung auf die gewöhnliche Temperatur jede Schwankung der Dichte sofort ausgeglichen wird, dass somit der geringsten Contraction des abgekühlten Fettes die sofortige Nachfühlung folgt.

Um das zu ermöglichen, wurde ein Apparat construirt, dessen Zusammensetzung aus der nachstehenden Fig. 1 ersichtlich ist.

Der ganze Apparat steht auf einer starken Holzplatte *c* und theilt sich in einen Heizraum *AA* und einen Kühlraum *BB*, die von einander durch ein kreisrundes dichtes Drahtnetz *oo*

geschieden sind. Der Heizraum ist begrenzt durch eine dünne Glasglocke *ee*, welche auf drei breiten Füsschen *ff*, und zwar in einem äusseren Falz steht, während im inneren Falz das erwähnte Drahtnetz eingesetzt ist. Oben liegt auf der Glocke ein

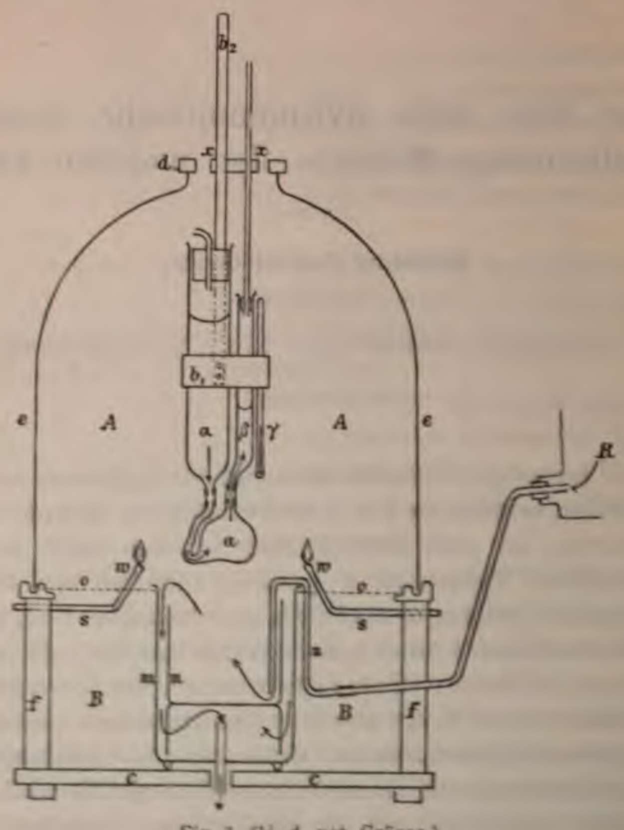


Fig. 1. (1/5 d. nat. Grösse.)

schwerer und mehrfach durchlöcherter Holzstöpsel. In dem Heizraum befindet sich die pyknometrische Einrichtung.

Das Pyknometer (Fig. 2) hat einen längeren gekrümmten Füllungsarm und einen kürzeren geraden Ergänzungsarm. Beide sind mittelst luftdicht anliegender Kautschukschläuche mit zwei Reservoiren verbunden, von welchen das grössere α als Füllungsreservoir, das kleinere β als Ergänzungsreservoir fungirt und mit einer, aus der Glocke herausragenden, Glasröhre verbunden

ist. Beide Reservoire sowie ein bis 100° C. getheiltes Thermometer $\gamma$ sitzen fest in einem Messingring $b_1$, der durch den Leitstab $b_2$ in dem durchbohrten Stöpsel $d$ hängt. Diese ganze Vorrichtung kann gehoben und gesenkt werden, und zwar geschieht das durch Führung des Leitstabes in einer mit Kork ausgekleideten Durchlöcherung des Stöpsels $d$ (oder mit Zahnrad und -Trieb).

Die Heizung des Apparates geschieht durch einen Flammenring *ww* für sechs ganz kleine Flämmchen. Derselbe ist durch zwei gekrümmte Schenkelröhren $s$ und $s_1$ mit dem Aussenraum und mit der Gasleitung verbunden. Unter dieser Vorrichtung befindet sich der Kühlraum und in demselben ein Übergusskühler *mn*, der aus einem Ehmann'schen Exsiccator besteht. Der Wasserzufluss geschieht aus dem Wasserbehälter $R$ durch das gekrümmte Rohr $z$ und der Abfluss durch den Überguss gegen *m* in der Richtung der Pfeile.

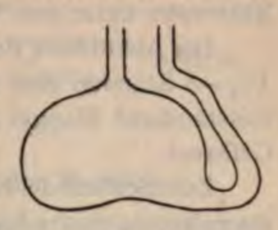


Fig. 2.

Gleichzeitig wird dabei aus dem Glockenraum warme Luft durchgesogen, so dass über dem Kühlwasser eine möglichst kleine Abkühlungszone vorhanden ist. Die Dichtebestimmung wird in dem beschriebenen Apparate folgendermassen ausgeführt. Zuerst wird das ungefähr 10 bis 20 $cm^3$ haltende Pyknometer einmal im trockenen Zustande, das andere Mal mit Wasser von der beabsichtigten Bestimmungstemperatur gefüllt, ausgewogen und — nach Umrechnung auf 4° C. — aus diesen Zahlen das Volum des Pyknometers bei einer gegebenen Temperatur berechnet. Nun füllt man das Füllungsreservoir mit Fett und verbindet die beiden Behälter durch Kautschukschlauch und Drahtumschnürung mit dem Pyknometer so, dass der längere Arm mit dem Füllungsreservoir verbunden wird. Jetzt werden die Flammen angezündet und die pyknometrische Einrichtung soweit in den Heizraum eingesenkt, dass der Boden des Pyknometers in dem Niveau der Flammen steht.

Die Temperatur des Heizraumes wird so regulirt, dass sie nicht höher als um 20° C. den Schmelzpunkt des untersuchten Fettes übersteigt.

Infolge dessen schmilzt das Fett und senkt sich langsam in das Pyknometer herunter, dasselbe von unten bis zur Spitze füllend, wobei die an den Wänden hängenden Luftblasen anstandslos hinaufsteigen.[1] Sind die beiden Reservoire bis zum gleichen Niveau gefüllt, so beginnt man mit der Abkühlung. Zu diesem Zwecke wird aus dem Wasserbehälter $R$ ein Wasser von der beabsichtigten Untersuchungstemperatur so schnell durch die Kühlvorrichtung durchgeleitet, dass das Abflusswasser fast genau dieselbe Temperatur besitzt, wie das Zuflusswasser — was während der ganzen Abkühlung andauern muss. Nun wird das Pyknometer in das Kühlungswasser 3 *mm* tief eingesenkt und alle 10 Minuten um dieselbe Tiefe solange vorgeschoben, bis das ganze Pyknometer sammt Spitzen der beiden Reservoire unter dem Wasser taucht.

Die Abkühlung dauert je nach der Grösse der Pyknometer $1\frac{1}{2}$—3 Stunden und man erkennt die richtige Arbeit an dem vollständigen Mangel aller Fettabhebungen von der Wand des Gefässes.

Zum Schluss der Kühlung werden die Flammen ausgelöscht, die pyknometrische Einrichtung herausgehoben, die Kautschukschläuche schnell abgeschnitten und entfernt, das Pyknometer schonend und schnell getrocknet und gewogen.

Die Dichte des untersuchten Fettes wird nach der Formel $d = \frac{p_2 - P}{p_1 - P}$ berechnet, wo $d$ die Dichte des untersuchten Fettes, $P$ das Gewicht des Pyknometers, $p_1$ das Gewicht des Pyknometers mit Wasser, $p_2$ dasjenige mit Fett bezeichnen.

Nach dieser Methode wurden vier Fette, und zwar das Lanolin, Vaselin, Schweinefett und Butter nach ihrer vollständigen Reinigung und Trocknung bestimmt.

Die folgende Tafel zeigt die erhaltenen Zahlen.

---

[1] Sollten dennoch Luftblasen hängen bleiben, was aber nur selten vorkommt, so können sie mittelst geringer Flüssigkeitsschwankungen, durch Druck mit dem Blasebalg an dem Ergänzungsreservoir hervorgerufen, gehoben werden.

| | Schmelzpunkt | Untersuchungstemperatur | Untersuchungen | Gefundenes specifisches Gewicht | Mittleres specifisches Gewicht |
|---|---|---|---|---|---|
| Lanolin von Liebreich | 44—44·5° | 16° | 1.<br>2. | 0·95169<br>0·95187 | 0·95178 |
| Gelbes Vaselin von Hell & Co. | 37—38° | 16° | 1.<br>2. | 0·88225<br>0 88322 | 0·88273 |
| Schweinefett | 41—42° | 16° | 1.<br>2. | 0·94044<br>0·94122 | 0·94083 |
| Kuhbutter | 34—35° | 16° | 1.<br>2. | 0·93174<br>0·93176 | 0·93175 |

### Der Beweis für die Genauigkeit der Methode.

Um die Genauigkeit der beschriebenen pyknometrischen Bestimmung wissenschaftlich darzuthun, habe ich die Dichte eines und desselben Fettes, und zwar des Lanolins (*Lanolinum* Liebreich) sowohl im beschriebenen Pyknometer für die Temperatur von 0°—40°, als auch im gewöhnlichen Pyknometer in den Temperaturen von 40—52° (thermostatisch) und im Densimeter in den Temperaturen von 52—100° bestimmt.

Das Lanolin wurde desshalb gewählt, weil seine Dichte überhaupt noch nicht genau bestimmt wurde.

Das verwendete Lanolin wurde auch chemisch untersucht und ergab folgende Zahlen:

Säurezahl .................... 0·3
Verseifungszahl ............... 98·33—100·34
Reichert-Meissl'sche Zahl .... 7·0
Hübl'sche Jodzahl ............. 18·93
Acetylzahl ....................119.

Die Dichte dieses Fettes in den untersuchten Temperaturen ist aus folgender Tabelle ersichtlich.

| Bestimmt in | | | Temp. in °C. | Untersuchungen | Gefundenes spec. Gew. des Lanolins | Mittleres spec. Gew. des Lanolins | Differenz in 12° C. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Pyknometer. | Kühlung | mit Wasser | 4 | 1. | 0·96685 | 0·96685 | |
| | | | 16 | 1. | 0·95169 | 0·95178 | 0·01507 |
| | | | | 2. | 0·95187 | | |
| | | | 28 | 1. | 0·93561 | 0·93565 | 0·01613 |
| | | | | 2. | 0·93571 | | |
| | | im Thermostat | 40 | 1. | 0·91852 | 0·91711 | 0·01854 |
| | | | | 2. | 0·91721 | | |
| | | | | 3. | 0·91560 | | |
| | | | 52 | 1. | 0·90740 | 0·90772 | 0·00939 |
| | | | | 2. | 0·90744 | | |
| | | | | 3. | 0·90835 | | |
| Densimeter | | | 52 | | 0·90764 | | 0 00947 |
| | | | 64 | | 0·90072 | | 0·00692 |
| | | | 76 | | 0 89399 | | 0·00673 |
| | | | 88 | | 0·88663 | | 0·00736 |
| | | | 100 | | 0·87923 | | 0·00740 |

Man ersieht daraus, und zwar aus der letzten Rubrik, das: die Expansionsdifferenzen der Substanz für 12 Grade sowoh nach den Bestimmungen im neuen als auch im gewöhnlichei Pyknometer und Expansimeter gleichmässig, und zwar für dei festen Zustand stärker, für den flüssigen schwächer fortschreiten und dass infolge dessen die Dichtedifferenzen des Fettes be verschiedenen Temperaturen sich mittelst einer continuirlichei Curve analytisch darstellen lassen.

Trägt man nämlich auf der Abscissenachse $d$ die Ände rungen der Dichte in beliebigen Längeeinheiten und auf de Ordinaten $t$ die Änderungen der Temperatur um je 12° C. aul

rgibt sich die beiliegende Curve, welche gerade dort eine irfere Biegung zeigt, wo nach der Bestimmung des Schmelzktes durch einsinkenden Quecksilbertropfen, der Schmelzkt der untersuchten Substanz — circa 44° C. — liegt.

Nicht weniger wichtig als der obige Beweis ist auch die der Rubrik für gefundene specifische Gewichte ersichtliche

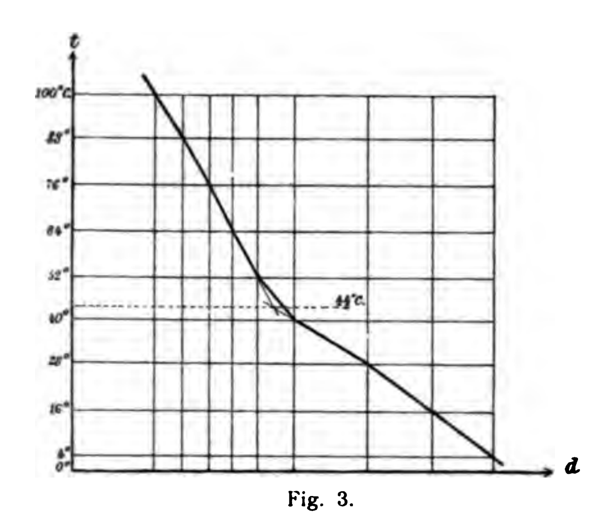



Fig. 3.

atsache, dass die einzelnen für dieselbe Temperatur, aber in schiedenen Gefässen gemachten Bestimmungen um eine iimale Zahl differiren:

| | Differenzen bei der Beobacht. | |
|---|---|---|
| | in Temp. | in Procenten |
| Lanolin ......... | 16° | 0·0019 |
| Lanolin ......... | 28 | 0·0010 |
| Vaselin ......... | 16 | 0·0109 |
| Schweinefett ..... | 16 | 0·0082 |
| Kuhbutter ....... | 16 | 0·0002 |

## V. SITZUNG VOM 8. FEBRUAR 1894.

In Verhinderung des Herrn Vicepräsidenten führt Herr Intendant Hofrath Ritter v. Hauer den Vorsitz.

Der Vorsitzende gedenkt des Verlustes, welchen die kaiserliche Akademie und speciell diese Classe durch das am 6. Februar l. J. in Abbazia erfolgte Ableben des wirklichen Mitgliedes Herrn Hofrath Prof. Dr. Theodor Billroth erlitten hat.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide über diesen Verlust durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Wiesner übersendet die dritte pflanzenphysiologische Mittheilung aus Buitenzorg unter dem Titel: »Über den vorherrschend ombrophilen Charakter des Laubes der Tropengewächse«.

Von dem k. u. k. Oberlieutenant Herrn Victor Dziubiński in Peterwardein wird ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität eingesendet, welches die Aufschrift führt: »Gaskraft-Motor«.

Das w. M. Herr Hofrath A. Kerner v. Marilaun bespricht eine Abhandlung von Dr. E. v. Halácsy, welche den Titel führt: »Beiträge zur Flora von Epirus«.

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Wilhelm Webers Werke, herausgegeben von der königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. IV. Bd. Galvanismus und Elektrodynamik. II. Theil. Besorgt durch Heinrich Weber. (Mit 4 Tafeln und Abbildungen im Texte.) Berlin, 1894; 8°. — VI. Bd. Mechanik der menschlichen Gehwerkzeuge. Besorgt durch Friedrich Merkel und Otto Fischer. (Mit 17 Tafeln und Abbildungen im Texte.) Berlin, 1894; 8°.

---

## VI. SITZUNG VOM 15. FEBRUAR 1894.

Das Executiv-Comité des unter dem Allerhöchsten Protectorate Sr. k. und k. apost. Majestät stehenden VIII. Internationalen Congresses für Hygiene und Demographie ladet die kaiserliche Akademie zur Theilnahme an diesem Congresse, welcher vom 1. bis 9. September d. J. in Budapest tagen wird, ein und übermittelt ein hierauf bezügliches vorläufiges Programm.

Das w. M. Herr Hofrath Ad. Lieben überreicht eine Abhandlung von Dr. Ad. Jolles in Wien, betitelt: »Das Margarin, seine Verdaulichkeit und sein Nährwerth im Vergleich zu reiner Naturbutter«.

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht eine im I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien von Dr. J. Herzig ausgeführte Arbeit: »Über Brasilin und Hämatoxylin«.

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer überreicht eine Abhandlung von Dr. K. Zsigmondy in Wien: »Über die Anzahl derjenigen ganzen ganzzahligen Functionen *n*-ten Grades von *x*, welche in Bezug auf einen gegebenen Primzahlmodul eine vorgeschriebene Anzahl von Wurzeln besitzen«.

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Denkschriften der medicinisch - naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Jena. (3. Bd. II. Theil). Vergleichend-anatomische und entwickelungsgeschichtliche Untersuchungen

an Walthieren, von W. Kükenthal. (Mit 12 Tafeln und 115 Abbildungen im Text.) Jena, 1893; 4°.

Mitscherlich Alexander, Erinnerung an Eilhard Mitscherlich 1794—1863. Berlin, 1894; 8°.

The collected Papers of Sir W. Bowman. (Vol. I and II.) Edited for the Committee of the »Bowman Testimonial Fund« by J. Burdon-Sanderson and J. W. Hulke. Presented by Harriet Lady Bowman. London, 1892; 4°.

---

# Über Brasilin und Hämatoxylin

von

Dr. J. Herzig.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

## Brasilin.

Vor einiger Zeit habe ich[1] nachgewiesen, dass das von Schall und Dralle dargestellte Methylbrasilin nicht Tetra- sondern Trimethylbrasilin ist. Weiterhin habe ich gezeigt, dass das Trimethylderivat in Kali unlöslich ist. Ein Trimethylacetylbrasilin darzustellen war mir damals nicht gelungen. Seither habe ich mich überzeugen können, dass das Trimethylbrasilin in der That ein Monoacetylderivat liefert. Der Grund meines früheren negativen Versuches ist ein sehr einfacher. Beim Trimethyläther haben schon Schall und Dralle[2] gefunden, dass er in einer amorphen und in einer krystallisirten Modification besteht. Genau dasselbe ist beim Acetylmethylbrasilin der Fall. Beim Behandeln des Äthers mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhielt ich eine amorphe Masse, die ich nicht reinigen konnte und für die nichtkrystallisirende Modification des Trimethylbrasilins ansehen musste. Bei längerem Liegen an der Luft nimmt aber der Körper nach und nach krystallinische Structur an, der Schmelzpunkt steigt immer mehr und wird endlich bei 172—174° unc. constant. In der Folge habe ich das Acetylproduct auch sofort krystallinisch erhalten, zumal wenn ich die Ausscheidung durch das Hin-

[1] Monatshefte für Chemie, 1893, S. 56.

[2] Berl. Ber., XXIII, S. 1430.

einwerfen von Krystallen des Acetylmethylbrasilins anregen konnte.

Der Körper ist in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich und krystallisirt aus diesem Mittel in Form schöner derber Krystalle aus.

Die ausgeführten Analysen zeigen, dass hier in der That das

**Monoacetyltrimethylbrasilin**

vorliegt.

I. 0·2016 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5018 *g* Kohlensäure und 0·1072 *g* Wasser.

II. 0·2454 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6097 *g* Kohlensäure und 0·1332 *g* Wasser.

III. 0·2055 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·3880 *g* Jodsilber.

IV. 0·1589 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·3029 *g* Jodsilber.

V. 0·2445 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4598 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | | | | Berechnet für $C_{16}H_{10}O_5(CH_3)_3(C_2H_3O)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | IV | V | |
| C | 67·88 | 67·76 | — | — | — | 68·29 |
| H | 5·92 | 6·03 | — | — | — | 5·67 |
| $CH_3O$ | — | — | 24·79 | 25·20 | 24·79 | 25·20 |

Einer brieflichen Mittheilung des Herrn Dr. Schall entnehme ich, dass auch er die von ihm bereits angekündigte Acetylverbindung des Trimethyläthers dargestellt und analysirt hat.

Mit Rücksicht auf die Existenz dieser Substanz habe ich selbstverständlich das Trimethylbrasilin auch weiter zu alkyliren versucht, ohne aber einen positiven Erfolg aufweisen zu können. Unterdessen zeigte mir Herr Dr. Schall an, dass er den Tetramethyläther dargestellt hat, dass derselbe aber nach der Zeisel'schen Methode nicht die richtigen Methoxylzahlen liefert. Das mir hierauf eingesandte Präparat habe ich analysirt, und es erwies sich als vollkommen reines Tetramethylbrasilin.

0·1600 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4378 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{16}H_{10}O_5(CH_3)_4$ |
|---|---|---|
| $CH_3O$ ..... | 36·08 | 36·25 |

Die Differenz zwischen meiner Methoxylzahl und der von Schall gefundenen klärte sich dahin auf, dass die Substanz unterdessen von Herrn Dr. Schall gereinigt worden war. In der That erhält jetzt auch Schall bei der Methoxylbestimmung die theoretisch geforderten Zahlen.

Damit entfallen auch die seinerzeit von Schall geäusserten Bedenken gegen die Anwendbarkeit der Zeisel'schen Methode in diesem Falle.

Die mir von Herrn Dr. Schall mitgetheilte Darstellungsweise des Tetramethyläthers bestand in der Behandlung des Trimethyläthers mit festem Ätzkali und Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr bei 130—140° C.

Ich habe diese Methode ein wenig modificirt und bin infolge dessen in der Lage, ohne jede Schwierigkeiten auch grössere Mengen des Tetramethyläthers rasch darzustellen. Trimethylbrasilin wird mit der Hälfte seines Gewichtes festen Kalis und einigen Tropfen absoluten Alkohols im Kolben angerührt und am Wasserbad eine Stunde erwärmt, wobei sich die Substanz vollkommen löst. Dem erkalteten Kolbeninhalt wird die dem Kali äquivalente Menge Jodmethyl hinzugefügt und 7—8 Stunden am Wasserbad erwärmt. Der Kolbeninhalt wird dann mit Wasser aufgenommen, mit Äther ausgeschüttelt, der Äther wird abdestillirt und die sich aus der ätherischen Lösung ausscheidende krystallinische Substanz aus Alkohol umkrystallisirt.

Der Tetramethyläther ist in kaltem Alkohol schwer löslich und scheidet sich aus diesem Lösungsmittel in Form schöner weisser Blättchen ab, welche den constanten Schmelzpunkt 137—138° besitzen.

Die Analyse dieser Substanz ergab folgendes Resultat:

I. 0·1944 *g* bei 100° getrockneter Substanz ergaben 0·5011 *g* Kohlensäure und 0·1160 *g* Wasser.

II. 0·2460 *g* bei 100° getrockneter Substanz ergaben 0·6680 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

| | Gefunden I | Gefunden II | Berechnet für $C_{16}H_{10}O_5(CH_3)_4$ |
|---|---|---|---|
| C | 70·29 | — | 70·17 |
| H | 6·62 | — | 6·40 |
| $CH_3O$ | — | 35·74 | 36·25 |

Ich habe mich weiterhin davon überzeugt, dass der Tetramethyläther sich nicht weiter acetyliren lasse. Die nach der Behandlung mit Anhydrid und Natriumacetat mit Wasser ausgefällte Substanz liefert ohne jede Reinigung die Methoxylzahlen des Tetramethylbrasilins.

Ebenso konnte ich mir die Gewissheit verschaffen, dass der Tetramethyläther nicht etwa ein Zersetzungsproduct des Brasilins ist. Der Trimethyläther mit Kali und Alkohol angerührt, lässt sich mehre Stunden am Wasserbad erwärmen, ohne sich zu zersetzen. Die mit Wasser ausgefällte Substanz liefert wieder die Methoxylzahlen des Trimethyläthers.

Mit alkoholischem Kali im Rohr auf 150—160° erhitzt, zersetzen sich beide Äther, indem sie Substanzen liefern, welche in Kali löslich sind. Leider habe ich bisher weder die Reactionsproducte selbst, noch Derivate derselben in analysenreinem Zustande erhalten können, da sie, wenn überhaupt, so doch nur sehr unvollkommen zu krystallisiren scheinen. Ich werde aber diese Zersetzung weiter verfolgen und hoffe darüber bald berichten zu können.

### Hämatoxylin.

Die gleichen Resultate wie beim Brasilin erhielt ich auch beim Hämatoxylin. Wieder entsteht beim Methyliren ein Derivat, welches um ein Alkyl weniger enthält als man hätte erwarten sollen.

Dieses Tetramethylhämatoxylin liefert ein Monoacetylderivat und lässt sich genau so wie das Trimethylbrasilin mit concentrirtem Kali und Jodmethyl in das Pentamethylhämatoxylin umwandeln.

### Tetramethylhämatoxylin.

Die Methylirung geschieht in gleicher Weise wie beim Brasilin. Das Methylhämatoxylin ist in Alkohol nicht schwer löslich und daher wurde dasselbe aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Häufig scheidet es sich aus der Lösung ölig ab und erstarrt erst nach und nach krystallinisch. Der Körper krystallisirt in Form kleiner Nadeln, deren Schmelzpunkt constant bei 139—140° gefunden wurde.

I. 0·2493 *g* bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·6102 *g* Kohlensäure und 0·1405 *g* Wasser.

II. 0·2046 *g* bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·5410 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{16}H_{10}O_6(CH_3)_4$ |
|---|---|---|
| C ........ | 66·76 | 67·04 |
| H ........ | 6·26 | 6·14 |
| $CH_3O$ ..... | 34·87 | 34·63 |

### Monoacetyltetramethylhämatoxylin

wird aus dem Tetramethylderivat durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhalten. Dasselbe hat ein besseres Krystallisationsvermögen und ist in Alkohol viel weniger löslich als der Tetramethyläther. Der Körper eignet sich daher auch sehr gut für die Reindarstellung des Methyläthers, da auch unreine, nicht krystallisirte Partien desselben noch immer reines Acetylderivat liefern. Die Substanz krystallisirt aus Alkohol in Form schöner weisser Nadeln, welche den constanten Schmelzpunkt 178—180° besitzen.

0·2654 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6160 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{16}H_9O_6(CH_3)_4(C_2H_3O)$ |
|---|---|---|
| $CH_3O$ .... | 30·60 | 31·00 |

### Pentamethylhämatoxylin.

In der gleichen Weise aus dem Tetramethyläther dargestellt wie das Tetra- aus dem Trimethylbrasilin. Der Körper ist schwer löslich in Alkohol und scheidet sich daraus in Form schöner, compacter, plattenförmiger Krystalle aus. Der Schmelzpunkt wurde constant bei 144—147° gefunden.

I. 0·2115 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5262 *g* Kohlensäure und 0·1326 *g* Wasser.
II. 0·1806 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5618 *g* Jodsilber.
III. 0·1877 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5824 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen;

| | Gefunden | | | Berechnet für $C_{16}H_9O_6(CH_3)_5$ |
|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | |
| C | 67·85 | — | — | 67·74 |
| H | 6·96 | — | — | 6·45 |
| $CH_3O$ | — | 41·02 | 40·89 | 41·66 |

Das Studium der Alkylderivate des Hämatoxylins und des Brasilins wird, wie ich es schon heute voraussagen kann, für die Aufklärung der Constitution dieser Körper von grosser Bedeutung sein. Die Methyläther des Hämatoxylins lassen sich nämlich mit alkoholischem Kali im Rohre zersetzen, in demselben Sinne, wie ich es oben bereits bei den Methylbrasilinen erwähnt habe. Allein abgesehen davon liefern die Methylderivate des Hämatoxylins auch bei verschiedenen anderen Reactionen Zersetzungsproducte, deren Studium wichtige Aufschlüsse über die Natur des Hämatoxylins verspricht. Anderseits wird sich dieses Studium aus verschiedenen Gründen ziemlich schwierig gestalten, und ich muss mir daher vorbehalten, in nächster Zeit auf diesen Gegenstand noch oft zurückzukommen.

---

Die bisherigen Resultate bei der Methylirung des Brasilins und Hämatoxylins gaben aber schon an und für sich ganz bestimmte und werthvolle Anzeigen darüber, mit welchen Körperclassen die beiden Substanzen in Relation zu setzen sind. Die Ergebnisse der Methylirung zeigen nämlich, dass für's

erste beide Körper sich absolut gleich verhalten, wodurch das bisher schon angenommene Verhältniss beider Stoffe zu einander an Wahrscheinlichkeit gewinnt. Weiterhin sehen wir bei den Alkylderivaten Erscheinungen zu Tage treten, die bisher nur bei ganz bestimmten Körpern beobachtet werden konnten, welche immer zum Xanthon in naher Beziehung standen. Die Thatsache, dass nicht alle Hydroxylgruppen sich beim Alkyliren gleich verhalten und dass einzelne bis jetzt gar nicht oder nur sehr schwer mit Jodalkyl reagiren, habe ich zuerst bei den Quercetinderivaten nachweisen können. Mit Rücksicht auf gewisse Analogien habe ich dann das Euxanthon studirt und konnte constatiren, dass auch hier diese Verhältnisse statthaben. Die Analogie zwischen den Quercetin- und Xanthonderivaten musste ich aber damals aus anderen Gründen wieder aufgeben. Seither hat v. Kostanecki[1] diese Erscheinung bei anderen Xanthonderivaten beobachtet und hat ermittelt, dass diese Eigenschaft der in der Orthostellung befindlichen Hydroxylgruppe zukommt. Ausserdem sind durch seine Studien über die Xanthonderivate[2] die für mich massgebend gewesenen Gründe gegen die Analogie bis zu einem gewissen Grade geschwunden, so dass er jetzt nicht ganz mit Unrecht neuerdings auf das analoge Verhalten der Xanthon- und Quercetinderivate hinweist. Unabhängig davon, wie sich die Sache wird in Zukunft definitiv entscheiden lassen, kann man schon heute sagen, dass diese interessante Reaction bisher nur bei Körpern beobachtet wurde, welche entweder Xanthonderivate sind oder zu denselben in sehr naher Beziehung stehen. Mit welchem Grade der Wahrscheinlichkeit man von dieser Reaction aus einen Schluss auf eine analoge Constitution ziehen darf, erhellt noch aus folgender Thatsache. Ich habe seinerzeit darauf hingewiesen,[3] dass in der classischen Arbeit von Baeyer[4] über das Fluoresceïn Anzeichen dafür zu finden sind, dass sich das Fluorescein und Eosin in Bezug auf eine Hydroxylgruppe genau

[1] [illegible] Ber. XXVII, S. [illegible]

[2] [illegible] Monatshefte für Chemie [illegible] S. [illegible] und 318, 1892, Januar-Heft [illegible] XXV [illegible]

[3] Monatshefte für Chemie [illegible]

[4] [illegible]

so verhalten, wie die Körper der Xanthongruppe. Auch dieses analoge Verhalten findet jetzt in einer analogen Constitution seinen Ausdruck, da ja seitdem R. Meyer[1] in einer Reihe von Untersuchungen gezeigt hat, dass das Fluoran, die Muttersubstanz des Fluoresceïns, ein dem Xanthon ganz analog zusammengesetzter Körper ist.

Mit voller Berücksichtigung aller etwa auftretenden Verschiedenheiten wird man jedenfalls in Zukunft beim Studium des Brasilins und Hämatoxylins den Umstand stets im Auge behalten müssen, dass man es hier wahrscheinlich mit Körpern zu thun hat, die dem Xanthon oder Fluoran ähnlich constituirt sind.

[1] Berl. Ber., Bd. XXIV, S. 1412 und 2600; Bd. XXV, S. 1385 und 2118.

# SITZUNGSBERICHTE

DER

# KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

## MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

---

CIII. BAND. III. HEFT.

---

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

## VII. SITZUNG VOM 1. MÄRZ 1894.

Der Secretär legt das erschienene Heft I (Jänner 1894) des 15. Bandes der Monatshefte für Chemie, ferner das Register zum 14. Bande (Jahrgang 1893) dieser Monatshefte vor.

Das w. M. Herr Prof. L. Pfaundler übersendet eine Arbeit aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität in Graz von Prof. Dr. I. Klemenčič: »Über die Magnetisirung von Eisen- und Nickeldraht durch schnelle elektrische Schwingungen«.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. A. Weiss in Prag übersendet eine Arbeit von Dr. A. Nestler, Assistenten am pflanzenphysiologischen Institute der k. k. deutschen Universität daselbst, unter dem Titel: »Über Ringfasciation«.

Das c. M. Herr Director Th. Fuchs übersendet eine Abhandlung: »Über von der österreichischen Tiefsee-Expedition S. M. Schiffes „Pola" in bedeutenden Tiefen gedredschte *Cylindrites*-ähnliche Körper und deren Verwandtschaft mit *Gyrolithes*«.

Das w. M. Herr Hofrath Director F. Steindachner überreicht eine Abhandlung des Herrn Friedrich Siebenrock, Assistenten am k. k. naturhistorischen Hofmuseum in Wien, betitelt: »Das Skelet der *Lacerta Simonyi* Steind. und der Lacertidenfamilie überhaupt«.

Das w. M. Prof. H. Weidel überreicht eine im I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien von Herrn Hans Meyer ausgeführte Untersuchung: »Über einige Derivate

der Picolinsäure und die Überführung derselben in α-Amidopyridin«.

Das w. M. Herr Prof. A. Schrauf überreicht eine in seinem Institute ausgeführte Arbeit des Herrn Adolf Stengel über die Krystallformen einiger neuen organischen Verbindungen, und zwar von Picolinsäureamid; Jodäthylpicolinsäureäthylester; Äthylpyridinchloridchloroplatinat; Amidopyridinchloroplatinat; Mesoweinsäurenitril; Bromlacton, Dibromid, Amid und Baryumsalz der Oxypropilidenbuttersäure.

---

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Statistischer Bericht über die volkswirthschaftlichen Zustände des Erzherzogthums Österreich unter der Enns im Jahre 1890, erstattet an das k. k. Handelsministerium von der Handels- und Gewerbekammer in Wien. I. Bd. Gewerbestatistik. Wien, 1893.

---

## VIII. SITZUNG VOM 8. MÄRZ 1894.

Der Secretär legt das erschienene Heft IX und X (November und December 1893) des 102. Bandes der Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte vor.

Das c. M. Herr Prof. Skraup in Graz übersendet zwei im chemischen Institute der k. k. Universität in Graz ausgeführte Untersuchungen:

1. »Über propionylirte Schleimsäureester«, von P. Fortner und Zd. H. Skraup.
2. »Über die Umwandlung der Citraconsäure in Mesaconsäure«, von Dr. R. Franz.

Das w. M. Herr Prof. Sigm. Exner überreicht eine von Dr. J. Weidenfeld im physiologischen Institute der Wiener Universität ausgeführte Untersuchung, die den Titel trägt: »Versuche über die respiratorische Function der Intercostalmuskeln. II. Abhandlung. Sind die Intercostalmuskeln bei der Athmung thätig?«

Herr Dr. Gustav Jäger, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung: »Über die innere Reibung der Lösungen«.

# Über die Umwandlung der Citraconsäure in Mesaconsäure

von

Dr. **Rudolf Franz.**

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

Skraup hat durch das Studium der Umwandlung der Maleïnsäure in Fumarsäure[1] nachgewiesen, dass die Wislicenus'sche Erklärung für die Bildung stereochemischer Isomerien in einer nicht unbeträchtlichen Zahl von Fällen auszuschliessen sei, dass man vielmehr bei verschiedenen Reactionen genöthigt ist, eine katalytische Wirkung nebenher verlaufender Processe anzunehmen. Es war demnach nicht uninteressant, zu untersuchen, ob die homologe Citraconsäure (wie schon Skraup in der erwähnten Abhandlung als zweifellos hinstellt) ein gleiches oder ähnliches Verhalten bei verschiedenen Reactionen zeigt. Ich habe es nun unternommen, auf Veranlassung meines verehrten Lehrers, Prof. Dr. Zd. H. Skraup, diese Untersuchungen vorzunehmen.

Den umlagernden Einfluss von Alkalien auf die Citraconsäure hat bereits Delisle[2] studirt und gefunden, dass sie bis zu 70% in Mesaconsäure übergeführt werden kann. Ich habe mich daher auf die Untersuchung der Einwirkung des Wassers, verschiedener Säuren, auf die Zerlegung von Salzen der Citraconsäure, endlich auf die gleichzeitige Einwirkung von $SH_2$ und $SO_2$ beschränkt.

---

[1] Monatshefte, 1891, 107.

[2] Liebig's Ann., 269, 77.

Die zu meinen Versuchen nothwendige Citraconsäure stellte ich mir nach den Angaben Fittig's[1] dar. Den Siedepunkt des Citraconsäureanhydrids beobachtete ich unter 15 *mm* Druck bei 99—100°; die aus demselben dargestellte Citraconsäure schmolz bei 80°.

Itaconsäure[2] hatte sich aus dem rohen Citraconsäureanhydrid beim Stehen in erheblichen Mengen abgeschieden. Wiederholt aus Wasser umkrystallisirt, verflüssigte sie sich bei 161°.

Mesaconsäure erhielt ich nach den durch Fittig modificirten Angaben Gottlieb's[3] durch Einwirkung von Salpetersäure auf eine Citraconsäurelösung nach einmaligem Umkrystallisiren im reinen Zustande als weisses, fein krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkte 202°.

### Versuche zur quantitativen Trennung der Säuren von einander.

Nachdem die Citracon-, Itacon- und Mesaconsäure keine so günstigen Löslichkeitsverhältnisse in Wasser aufweisen, wie sie Skraup bei seiner Arbeit über die Umwandlung der Maleïnsäure in Fumarsäure vorgefunden hat und welche es ermöglichten, die Maleïnsäure von der Fumarsäure scharf zu trennen, musste ich, um die Arbeit auch quantitativ zu verfolgen, eine andere Trennungsmethode suchen.

Da in den Lehrbüchern angegeben ist, dass Citraconsäure zum Unterschiede von ihren Isomeren mit Wasserdampf leicht flüchtig ist, schien die Destillation mit Wasserdämpfen eine Trennung zu ermöglichen. Um dies genauer festzustellen, habe ich die Destillationen der Citracon-, Itacon- und Mesaconsäure im Dampfstrome quantitativ verfolgt. Diese wurden in einem Fractionirkolben derart vorgenommen, dass ein continuirlicher Strom von Wasserdampf auf den Boden des Destillations-

---

[1] Liebig's Ann., 188, 64, 71 u. d. f.

[2] Itaconsäure stellte ich mir dar, weil bei dem einen oder anderen Übergang von Citraconsäure in Mesaconsäure sich möglicherweise Itaconsäure hätte bilden können und ich zur Erkennung derselben zum Vergleiche reine Itaconsäure benöthigt hätte.

[3] Liebig's Ann., 188, 73.

kolbens, welcher die Säurelösung enthielt, eingeleitet wurde. Durch Erhitzen mit einer kleinen Flamme wurde die Flüssigkeit im Destillirkolben auf demselben Volum erhalten.

Von 0·6 *g* Mesaconsäure, auf 60 *cm*$^3$ Wasser gelöst, wurden im ganzen fünf Fractionen zu je 200 *cm*$^3$ aufgefangen und diese ergaben, mit $^1/_{10}$ NaOH titrirt, folgende Zahlen:

1. Fraction. 200 *cm*$^3$ erforderten 0·6 *cm*$^3$ $^1/_{10}$ NaOH entsprechend ............................0·0039 *g* Mesaconsäure.
2. Fraction. 200 *cm*$^3$ erforderten 1·6 *cm*$^3$ $^1/_{10}$ NaOH, entsprechend ............................0·0104 *g* Mesaconsäure.
3. Fraction. 200 *cm*$^3$ erforderten 0·4 *cm*$^3$ $^1/_{10}$ NaOH, entsprechend ............................0·0026 *g* Mesaconsäure.
4. Fraction. 200 *cm*$^3$ erforderten 1·7 *cm*$^3$ $^1/_{10}$ NaOH, entsprechend ............................0·0111 *g* Mesaconsäure.
5. Fraction. 200 *cm*$^3$ erforderten 0·8 *cm*$^3$ $^1/_{10}$ NaOH, entsprechend ............................0·0052 *g* Mesaconsäure.

0·0332 *g* Mesaconsäure.

Ähnlich verlief ein Versuch, wobei 0·956 *g* Itaconsäure, in 100 *cm*$^3$ gelöst, in gleicher Weise der Destillation unterworfen wurde. Hiebei wurden bei fünf Fractionen nachstehende Zahlen erhalten:

1. Fraction. 200 *cm*$^3$ erforderten 1·5 *cm*$^3$ $^1/_{10}$ NaOH, entsprechend ..............................0·0098 *g* Itaconsäure.
2. Fraction. 200 *cm*$^3$ erforderten 1·7 *cm*$^3$ $^1/_{10}$ NaOH, entsprechend ..............................0·0111 *g* Itaconsäure.
3. Fraction. 200 *cm*$^3$ erforderten 0·8 *cm*$^3$ $^1/_{10}$ NaOH, entsprechend ..............................0·0052 *g* Itaconsäure.
4. Fraction. 200 *cm*$^3$ erforderten 1·5 *cm*$^3$ $^1/_{10}$ NaOH, entsprechend ..............................0·0098 *g* Itaconsäure.
5. Fraction. 200 *cm*$^3$ erforderten 1·7 *cm*$^3$ $^1/_{10}$ NaOH, entsprechend ..............................0·0111 *g* Itaconsäure.

0·0470 *g* Itaconsäure.

Eine mit demselben Gewichte (0·956 *g*) Citraconsäure unter ganz gleichen Bedingungen vorgenommene Destillation ergab folgende Resultate:

1. Fraction. 100 $cm^3$ erforderten 6·4 $cm^3$ $^1/_{10}$ NaOH,
entsprechend .......................... 0·0416 *g* Citraconsäure.
2. Fraction. 100 $cm^3$ erforderten 7·1 $cm^3$ $^1/_{10}$ NaOH,
entsprechend .......................... 0·0462 *g* Citraconsäure.
Fraction. 100 $cm^3$ erforderten 8·6 $cm^3$ $^1/_{10}$ NaOH,
entsprechend .......................... 0·0559 *g* Citraconsäure.
4. Fraction. 100 $cm^3$ erforderten 11·4 $cm^3$ $^1/_{10}$ NaOH,
entsprechend .......................... 0·0741 *g* Citraconsäure.
5. Fraction. 100 $cm^3$ erforderten 12·5 $cm^3$ $^1/_{10}$ NaOH,
entsprechend .......................... 0·0813 *g* Citraconsäure.
6. Fraction. 100 $cm^3$ erforderten 6·2 $cm^3$ $^1/_{10}$ NaOH,
entsprechend .......................... 0·0403 *g* Citraconsäure.
7. Fraction. 100 $cm^3$ erforderten 10·2 $cm^3$ $^1/_{10}$ NaOH,
entsprechend .......................... 0·0663 *g* Citraconsäure.
8. Fraction. 100 $cm^3$ erforderten 7·2 $cm^3$ $^1/_{10}$ NaOH,
entsprechend .......................... 0·0455 *g* Citraconsäure.
9. Fraction. 100 $cm^3$ erforderten 5·2 $cm^3$ $^1/_{10}$ NaOH,
entsprechend .......................... 0·0338 *g* Citraconsäure.
10. Fraction. 100 $cm^3$ erforderten 5·2 $cm^3$ $^1/_{10}$ NaOH,
entsprechend .......................... 0·0338 *g* Citraconsäure.

0·5188 *g* Citraconsäure.

Noch weitere acht Fractionen ergaben 0·0286, 0·0267, 0·0215, 0·0117, 0·0130, 0·0195, 0·0143, 0·0124 *g* Citraconsäure.

Durch diese Versuche hatte sich also ergeben, dass die Citraconsäure im Dampfstrome allerdings viel leichter flüchtig ist, aber vollständig nicht übergetrieben werden kann, und da überdies auch Itacon- und Mesaconsäure mit Wasserdampf übergehen, eine quantitative Trennung dieser Säuren von einander durch Destillation nicht ausführbar ist.

Dass Citraconsäure im Dampfstrome nicht vollständig überzuleiten ist, rührt offenbar davon her, dass sich die Säure durch das ausdauernde Erhitzen im Destillirkolben umwandelt. Dies lässt sich auch aus den immer kleiner werdenden Zahlen bei den späteren Fractionen ableiten.

Nun versuchte ich, ob die drei Säuren durch Ausschütteln ihrer wässerigen Lösung mit Äther getrennt werden können. Über die Löslichkeit der Itacon- und Mesaconsäure in Äther liegen beiläufige Angaben vor, nicht aber von der Citraconsäure.

Je 1 *g* der drei Säuren in 20 $cm^3$ Wasser gelöst, wurden mit 20 $cm^3$ Äther geschüttelt, dieser dann verdunstet und die Rück-

stände über Schwefelsäure getrocknet und gewogen. Aus der wässerigen Lösung der Citraconsäure waren auf diese Weise 0·0545 *g* Citraconsäure, aus der der Itaconsäure 0·2140 *g* Itaconsäure und aus jener der Mesaconsäure 0·5383 *g* Mesaconsäure in die ätherischen Auszüge übergegangen.

Es ergaben sich also bei diesen drei Säuren die entgegengesetzten Lösungsverhältnisse in Wasser und Äther. Die Citraconsäure ist die in Wasser leichtest, in Äther schwierigst lösliche, die Mesaconsäure die in Wasser schwierigst, in Äther aber leichtest lösliche der drei Säuren. Die Itaconsäure steht im Verhalten zu Wasser und Äther als Lösungsmittel zwischen Citracon- und Mesaconsäure, so zwar, dass die Itaconsäure ungefähr viermal leichter aus der wässerigen in die ätherische Lösung geht wie die Citraconsäure, Mesaconsäure hingegen beiläufig zweieinhalbmal leichter wie Itaconsäure. Nach aller Voraussicht hatte ich im Verfolge meiner Arbeit einzig oder meist mit der Trennung der Mesaconsäure von Citraconsäure zu thun; es wurde mir daher durch diese grosse Verschiedenheit im Verhalten der wässerigen Lösungen der beiden Säuren zu Äther ermöglicht, die Umwandlung der ersten Säure in die zweite quantitativ zu verfolgen. Auf Grund später mitzutheilender Versuche, welche ich den in meiner Arbeit vorgefundenen Umwandlungsverhältnissen anpasste, ergab sich, dass bei gleichzeitiger Anwesenheit von Citracon- und Mesaconsäure in wässeriger Lösung fast nur die letztere in Äther übergeht. Weiters wurde so verfahren, dass nach dem Wegdunsten des Äthers der Rückstand auf porösem Thon mit einer Spur Wasser zerrieben, hiedurch die leicht lösliche Citraconsäure entfernt wurde und die schwer lösliche Mesaconsäure als trockenes Pulver auf der Platte zurückblieb.

Dieses Verfahren will ich mit *A* bezeichnen.

Bei anderen Versuchen wurde der über Schwefelsäure im Vacuum getrocknete Rückstand des ätherischen Auszuges mit einer gesättigten wässerigen Lösung von Mesaconsäure, welche ich in der Folge einfach Mesaconwasser nennen will, übergossen. Das in genügender Menge zugefügte Mesaconwasser löst die Citracon- und die eventuell gebildete Itaconsäure auf. Die ungelöste Mesaconsäure wird auf einem Filterchen vor der

Pumpe gesammelt, dieses durch Abpressen und dann über Schwefelsäure getrocknet; wägbare Mengen werden auf der Wage, der Rest auf dem Filter nach Auskochen desselben mit Wasser massanalytisch bestimmt.

Ein Versuch, wobei ein Gemisch von je 0·50 *g* Citracon-, Itacon- und Mesaconsäure auf 40 *cm*³ Wasser gelöst wurden, ergab nach dem Ausschütteln mit dem gleichen Volum Äther (40 *cm*³) 0·5951 *g* trockene, in Äther lösliche Substanz; hievon war in Mesaconwasser unlöslich:

durch Wägung: 0·2014 *g*
durch Titration: 0·0186 *g*

zusammen: 0·2200 *g* Mesaconsäure,

d. i. also fast die Hälfte der in Anwendung gebrachten Mesaconsäure.

Ein ganz ähnlicher Versuch wurde mit Hinweglassung der Itaconsäure gemacht. Ein Gemisch von je 0·50 *g* Citracon- und Mesaconsäure wurde in 40 *cm*³ Wasser gelöst und damit weiter genau nach dem vorstehenden Versuche vorgegangen.

Der getrocknete Rückstand aus dem Äther wog 0·4870 *g* und lieferte nach der Behandlung mit Mesaconwasser 0·3718 *g*, d. i. 74·36% der angewandten Mesaconsäure.

Wie es sich im Verlaufe der Arbeit herausstellte, ist das percentuelle Ergebniss der Umwandlung von Citraconsäure in Mesaconsäure ein weit geringeres, wie es Skraup früher bei vielen gleichen Versuchen mit Maleïn- und Fumarsäure gefunden hat. Ich musste desshalb auch untersuchen, ob bei einer geringen Menge Mesaconsäure neben viel Citraconsäure die oben angewandte Trennung durchführbar ist. Hiezu benützte ich die Lösung eines Gemisches von Citraconsäure mit:

*a)* 5% und
*b)* 10% Mesaconsäure.

*a)* Auf 10 *cm*³ Wasser werden 0·025 *g* Mesaconsäure und 0·50 *g* Citraconsäure gelöst und mit dem gleichen Volum Äther ausgeschüttelt. Es ergaben sich bei Behandlung des Rückstandes aus dem Äther mit 5 *cm*³ Mesaconwasser nur 28·9% der angewandten Mesaconsäure.

Anderen im Verlaufe meiner Arbeit eingehaltenen Verhältnissen Rechnung tragend, wurde

*b)* ein Versuch mit wieder 0·50 *g* Citraconsäure, aber diesmal mit dem doppelten Gewichte Mesaconsäure wie vorher (0·05 *g*) in ganz gleicher Weise durchgeführt. Ich bestimmte hiebei 0·0371 *g*, d. s. 74·2% der in Anwendung gebrachten Mesaconsäure.

Dieses später öfter wiederkehrende Verfahren mit Anwendung gleicher Volumina von Säurenlösung und Äther werde ich einfach mit $B_1$ bezeichnen.

0·0750 *g* Mesaconsäure und 1·50 *g* Citraconsäure (also 5% Mesaconsäure) werden in 300 $cm^3$ Wasser gelöst und dreimal mit je 50 $cm^3$ Äther ausgeschüttelt, der Äther aus einem Erlenmeyer'schen Kölbchen abdestillirt, der Rückstand über Schwefelsäure getrocknet, mit 10 $cm^3$ Mesaconwasser versetzt und die Mesaconsäure bestimmt. Ich erhielt hiebei 54% der angewandten Mesaconsäure.

Auch dieses Trennungsverfahren mit den vorstehenden Volumsverhältnissen von Wasser und Äther wandte ich später öfter an, wesshalb ich es kurz mit $B_2$ bezeichne.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass sich die bei Reactionen aus Citraconsäure eventuell entstandene Mesaconsäure in einfacher Weise nicht scharf bestimmen lässt; doch ermöglicht dieses Trennungsverfahren immerhin eine Schätzung bei mehreren in sonst gleicher Weise ausgeführten Versuchen.

Bei meinen späteren Versuchen identificirte ich die durch Umlagerung entstandene Mesaconsäure ausser durch ihre geringe Löslichkeit in Wasser noch durch ihren Schmelzpunkt. Ausserdem führte ich in einem speciellen Falle, und zwar mit der bei Einwirkung von JH auf Citraconsäure erhaltenen Mesaconsäure eine Verbrennung durch, welche die folgenden mit den theoretischen gut übereinstimmenden Zahlen lieferte:

0·2777 *g* Substanz ergaben 0·4672 *g* $CO_2$ und 0·1138 *g* $H_2O$.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_3H_4(CO_2H)_2$ |
|---|---|---|
| C ........ | 45·88% | 46·15% |
| H ........ | 4·55 | 4·61 |

### Umwandlung von Citraconsäure durch Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohre.

Beim Erhitzen einer Citraconsäurelösung im geschlossenen Rohre auf 120° erfolgt eine theilweise Umwandlung derselben in Itaconsäure, bei 180—200° hingegen in Mesaconsäure. Es schien mir nicht ohne Interesse, zu beobachten, welche Reaction bei einer mittleren Temperatur von 150° eintritt.

Nach dreistündigem Erhitzen einer 22 procentigen Citraconsäurelösung auf 150° war weder eine Änderung des Titres zu beobachten, noch in den Mutterlaugen der auskrystallisirten Itaconsäure durch fractionirtes Eindampfen, beziehlich Extrahiren mit Äther etwas Anderes als Itaconsäure nachzuweisen. Dass keine Änderung[1] des Titres eingetreten ist, beweist, dass keine Lactonbildung erfolgt ist, welche hätte stattfinden können, wenn eine Oxybrenzweinsäure intermediär entsteht und dann Wasser abspaltet.

Infolge dieser Beobachtung habe ich die Einwirkung von Wasser, welche bei Skraup's Arbeit so interessant verlief, nicht weiter verfolgt.

### Einwirkung von $H_2S$.

Skraup hat die Einwirkung von $H_2S$ sowohl auf einige maleïnsaure Salze, wie auch auf eine Lösung von Maleïnsäure in Wasser untersucht. In ähnlicher Weise studirte auch ich die Einwirkung von $H_2S$ bei Zersetzung des citraconsauren Cu und Pb und jene auf reine Citraconsäurelösung.

Über das Kupfersalz der Citraconsäure habe ich ebenso wenig wie über jenes der Itaconsäure Angaben gefunden, wesshalb ich hier Einiges über Darstellung und Zusammensetzung einfüge.

Citraconsaures Kupfer habe ich mir auf drei Arten dargestellt, und zwar:

Das Salz fällt nach Zusatz von Kupferacetat sowohl aus der wässerigen Lösung der Säure als ihres Ammoniumsalzes

[1] Eine ganz geringe Verringerung des Titres rührte, wie ein Parallelversuch mit einem destillirtes Wasser enthaltenden Glasrohre zeigte, von der Zersetzung des Glases her.

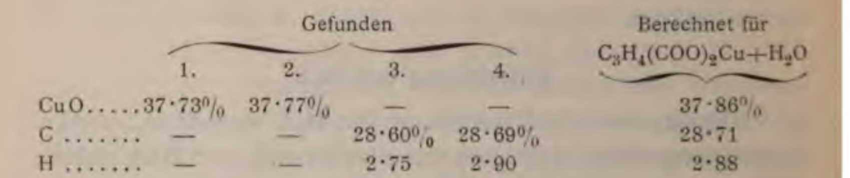
aus; da es in heissem Wasser relativ leicht löslich, kann es auch durch Neutralisation einer Citraconsäurelösung mit Kupfercarbonat erhalten werden.

Die letztere Methode halte ich für die bequemste.

Die verdünnte heisse Lösung von Citraconsäure wurde unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit feuchtem Kupfercarbonat vermischt, bis die Kohlensäure-Entwicklung aufgehört hatte. Die nach dem Eindampfen des tiefdunkelblauen Filtrates erhaltenen Krystalle wurden vor der Pumpe gesammelt, gewaschen und bildeten so ein feines, blaues Krystallmehl. Die Mutterlauge wurde wieder eingedampft und lieferte eine weitere Ausbeute an Krystallen. Durch längere Zeit auf 102° erhitzt, verlieren sie so gut wie nichts an Gewicht.

1. 0·6016 *g* Substanz ergaben 0·2270 *g* CuO.
2. 0·3511 *g* Substanz ergaben 0·1326 *g* CuO.
3. 0·3030 *g* Substanz ergaben 0·3177 *g* $CO_2$ und 0·0785 *g* $H_2O$.
4. 0·3200 *g* Substanz ergaben 0·3367 *g* $CO_2$ und 0·0836 *g* $H_2O$.

In 100 Theilen:



| | Gefunden | | | | Berechnet für $C_3H_4(COO)_2Cu+H_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | 1. | 2. | 3. | 4. | |
| CuO..... | 37·73% | 37·77% | — | — | 37·86% |
| C....... | — | — | 28·60% | 28·69% | 28·71 |
| H....... | — | — | 2·75 | 2·90 | 2·88 |

Diese Zahlen stimmen daher auf citraconsaures Kupfer mit 1 Molekül Krystallwasser, welches aber offenbar erst bei höherer Temperatur als bei 102° flüchtig sein muss. Die hierüber angestellten Versuche ergaben, dass das Salz bei 150—160° das Krystallwasser noch nicht vollständig abgibt, sich aber schon tiefer zersetzt, wobei die blaue Farbe in eine bräunliche übergeht.

Itaconsaures Kupfer stellte ich mir aus einer verdünnten Itaconsäurelösung durch Neutralisation derselben mit Kupfercarbonat dar. Da es selbst in heissem Wasser ziemlich schwer löslich ist, wählte ich die Säurelösung sehr verdünnt.

*a)* Eine auf diese Weise mit einem ziemlich bedeutenden Überschuss an Kupfercarbonat erhaltene, schwach grün gefärbte

Lösung lieferte mir beim Eindampfen ein Salz von nachstehender Zusammensetzung:

0·5535 *g* lufttrockene Substanz verloren bei 105° 0·0962 *g* $H_2O$.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_3H_4(COO)_2Cu+2H_2O$ | Berechnet für $C_3H_4(COO)_2Cu+2\frac{1}{2}H_2O$ |
|---|---|---|---|
| $H_2O$ ... | 17·36% | 15·86% | 19·05% |

0·4552 *g* Trockensubstanz lieferten 0·1881 *g* CuO.

In 100 Theilen

| | Gefunden | Berechnet für $C_3H_4(COO)_2Cu$ |
|---|---|---|
| CuO....... | 41·32% | 41·36% |

*b)* Eine ähnlich dargestellte Menge zeigte eine dunkelgrüne Färbung und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0·8292 *g* lufttrockene Substanz ergaben bei 105° 0·1902 *g* $H_2O$.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_3H_4(COO)_2Cu+3H_2O$ |
|---|---|---|
| $H_2O$ ...... | 22·94% | 22·02% |

0·6375 *g* Trockensubstanz lieferten 0·2589 *g* CuO.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_3H_4(COO)_2Cu$ |
|---|---|---|
| CuO........ | 40·63% | 41·36% |

*c)* Eine noch verdünntere Itaconsäurelösung (ungefähr $\frac{1}{10}$ Procent) lieferte mit einem ganz geringen Überschuss an Kupfercarbonat eine blau gefärbte Lösung, welche beim Eindampfen viel früher wie *a)* und *b)* reichliche grüne Krystalle abschied, welche vor der Pumpe gesammelt, gewaschen und zwischen Filtrirpapier getrocknet, folgende Zahlen ergaben:

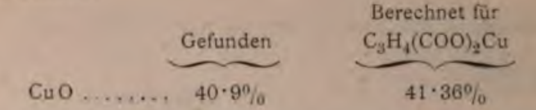
2·5728 *g* lufttrockene Substanz gaben 0·4050 *g* $H_2O$ ab.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_3H_4(COO)_2Cu+2H_2O$ |
|---|---|---|
| $H_2O$ ...... | 15·74% | 15·86% |

0·4734 *g* Trockensubstanz lieferten 0·1936 *g* CuO.

In 100 Theilen:



| | Gefunden | Berechnet für $C_3H_4(COO)_2Cu$ |
|---|---|---|
| CuO ........ | 40·9% | 41·36% |

Es scheint demnach, dass das itaconsaure Kupfer bald zwei, bald drei Moleküle Krystallwasser zu binden im Stande ist.

Das mesaconsaure Kupfer, ähnlich wie das Kupfersalz der Itaconsäure dargestellt, ist ein lazurblaues, krystallinisches Pulver. Aus mesaconsaurem Ammon und Kupferacetat bereitet, fällt es als ebenso gefärbter Krystallsand aus. Es ist selbst in heissem Wasser fast unlöslich, auch bei anhaltendem Kochen färbt sich das Wasser so gut wie nicht.

Die Kupfersalze der Citracon-, Itacon- und Mesaconsäure verhalten sich also gegen Wasser als Lösungsmittel ähnlich wie die Säuren selbst. Da Ähnliches auch von der Maleïnsäure und Fumarsäure, beziehungsweise deren Kupfersalzen gilt, ist die leichtere Löslichkeit des Kupfersalzes für die maleïnoide Form charakteristisch.

Um die Einwirkung von $H_2S$ auf citraconsaures Cu zu studiren, fällte ich aus einer Lösung desselben, welche mittelst Kupfercarbonat aus 1 *g* Citraconsäure dargestellt wurde, unter Erwärmen auf dem Wasserbade sämmtliches Cu als Sulfid durch Einleiten von $H_2S$. Die vom Niederschlage abgesaugte und durch Einengen und Filtriren von colloidalem Schwefelkupfer befreite Flüssigkeit wurde ganz eingedampft. Der Rückstand, auf der Thonplatte getrocknet, ergab etwas Mesaconsäure.

Nachdem durch diesen Vorversuch nachgewiesen war, dass bei der Verlegung von citraconsaurem Cu mittelst $H_2S$ ein Theil der frei werdenden Säure sich in Mesaconsäure umlagert, wiederholte ich diesen Versuch mit der Abänderung, dass ich nach Fällung sämmtlichen Kupfers aus der Lösung (1·64 *g* Citraconsäure in 200 $cm^3$ Wasser) neuerdings einen bedeutenden Überschuss an Kupfercarbonat (5 *g*) eintrug, hierauf abermals sämmtliches Kupfer fällte und diesen Vorgang noch einmal wiederholte. Dies hatte den Zweck, die Menge Mesaconsäure zu vergrössern.

indem die wieder frei gewordene Citraconsäure wiederholt in das Kupfersalz übergeführt und dieses wieder zerlegt wurde. Die gebildete Mesaconsäure wurde dann nach *A* bestimmt und ergab 0·12 *g*, d. s. gegen 8% der in Anwendung gebrachten Citraconsäure. Der Schmelzpunkt lag bei 202°.

Dieser mit I. bezeichnete Versuch diente mir als Muster für mehrere unter denselben Gewichts- und Volumsverhältnissen und bei genauer Beobachtung ganz gleicher Bedingungen ausgeführte Versuche.

Gleichzeitig mit obigem Versuche wurde in eine gleich bereitete Citraconsäurelösung (1·64 *g* Säure in 200 *cm*³ Wasser), jedoch ohne Zufügen von Kupfercarbonat unter vollständig gleichen Bedingungen wie bei I. $H_2S$ eingeleitet. Diesmal resultirte nach dem Eindampfen keine Mesaconsäure, sondern etwas ölige Substanz, welche erst auf Zufügen eines Kryställchens Citraconsäure schwache Krystallbildung zeigte. Die Hauptmenge der Citraconsäure hatte sich während der auf dem Wasserbade vorgenommenen Operationen verflüchtigt. Der Rückstand, auf Thon getrocknet, ergab nur eine geringe Menge Itaconsäure.

In meinen späteren Versuchen über die umlagernde Einwirkung einiger anorganischer Säuren auf Citraconsäure habe ich den Nachweis erbracht, dass selbst ziemlich concentrirte Schwefelsäure und unter Druck im geschlossenen Rohre aus Citraconsäure Mesaconsäure nur spurenweise bildet.

Um aber die vorstehenden Versuche vollständig von dem Einwurfe frei zu machen, die bei den Operationen eventuell aus $SH_2$ gebildete Schwefelsäure könnte die Umlagerung bewirkt haben, wiederholte ich die Zerlegung von citraconsaurem Kupfer durch $SH_2$ in folgender Art:

1·50 *g* Citraconsäure, in 200 *cm*³ luftfreien Wassers in einem Kolben gelöst, wurden mit einem geringen Überschuss von Kupfercarbonat (1·50 *g* statt der berechneten Menge von 1·27 *g*) versetzt und bis zur Beendigung der $CO_2$-Entwicklung im kochenden Wasser erwärmt. Der Apparat, dessen ich mich bei diesem Versuche und einer Reihe späterer bediente, bestand der Hauptsache nach aus einem in kochendes Wasser tauchenden Kolben, durch dessen Pfropfen zwei Röhren bis zu seinem Boden führten; ein drittes kurzes Röhrchen liess das überschüssig ein-

geleitete Gas entweichen. Die eine der beiden Röhren war durch eine Waschflasche mit dem $SH_2$-Apparate verbunden, durch die andere konnte reines $CO_2$ eingeleitet werden.

Nach hinlänglicher Einwirkung von $SH_2$ (es genügten jedesmal 10 Minuten zur Fällung des Kupfers und später des Bleies) wurde der $SH_2$ durch $CO_2$ verdrängt, bis das ausströmende Gas auf Bleiacetatpapier nicht mehr reagirte. Hierauf wurde abermals 1·50 *g* Kupfercarbonat eingetragen, gelöst und in gleicher Weise zersetzt. Die Zerlegung des immer neu gebildeten Salzes wurde im Ganzen fünfmal vorgenommen. Das Verdrängen des $SH_2$ bezweckte nicht nur die Bildung von $SO_4H_2$, sondern auch die sofortige Überführung der später eingetragenen Menge Kupfercarbonates in Sulfid zu verhindern, bevor sich jenes in der Säure gelöst hätte.

Das hievon erhaltene Filtrat wurde auf ein bestimmtes Volum (300 $cm^3$) gebracht, nach $B_2$ weiter behandelt und die Mesaconsäure bestimmt.

Gefunden: durch Wägung 0·0437 *g*,
durch Titration 0·0098 *g*,

Mesaconsäure 0·0535 *g*, d. s. 3·57%.

Der Schmelzpunkt lag bei 202°.

Ebenso, wie dieser Versuch, sind ähnliche ausgeführt worden, welche noch beschrieben werden. Um Wiederholungen zu vermeiden, werde ich diese Operationen späterhin mit II. bezeichnen.

Dass bei diesem Versuche im Vergleiche zum ähnlich durchgeführten Versuche I weniger Mesaconsäure nachgewiesen werden konnte, mag darin seine Erklärung finden, dass bei II. nur die Hälfte des bei I. angewandten Kupfers gefällt wurde und die Bildung von colloidalem Schwefelkupfer bei II. nicht, bei I. hingegen reichlich bemerkt wurde; nach Skraup ist die Bildung der colloidalen Modification stets mit reichlicherer Umlagerung verbunden.

Ein Versuch, wobei 1·50 *g* Citraconsäure in 200 $cm^3$ luftfreien Wassers gelöst und unter denselben Umständen und ebensolange $H_2S$, später $CO_2$ eingeleitet wie bei II. und nach $B_2$ zu Ende geführt, ergab keine Mesaconsäure.

In seiner mehrerwähnten Arbeit gibt Skraup an, dass in Salzen der Maleïnsäure, wenn sie einige Zeit bis zur theilweisen Zersetzung erhitzt werden, eine partielle Umwandlung der Maleïnsäure in Fumarsäure eintritt. Ähnliches vermuthete ich bei der Citraconsäure.

Der Versuch wurde in der Weise gemacht, dass ich das bei 102° getrocknete citraconsaure Kupfer längere Zeit auf 150° erhitzte, bis sich das Salz unter Bräunung zu zersetzen begann; ich beförderte hierauf noch durch $2^h$ bei 180° die Zersetzung.

Substanz bei 102° getrocknet: 2·9222 *g* Substanz nach dem Trocknen bei 150° und 180°: 1·9701 *g*.

Dieses stark gebräunte Pulver wurde nun mit einem geringen Überschusse an HCl zerlegt, die Lösung auf 50 $cm^3$ mit Wasser ergänzt, nachdem sie durch Filtriren von zersetzter organischer Substanz befreit worden war und mit demselben Quantum Äther (50 $cm^3$) ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb ein zäher Brei, welcher weder nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum, noch nach dem Versetzen mit Mesaconwasser eine Abscheidung von Mesaconsäure wahrnehmen liess; es war also keine Mesaconsäure gebildet worden.

Citraconsaures Blei. 1·64 *g* Citraconsäure wurden statt wie im Versuche I. mit Kupfercarbonat, mit Bleicarbonat im Überschusse (5 *g*) versetzt, unter Erwärmen gelöst, das Salz mit $SH_2$ zerlegt, dieser Vorgang genau wie dort zweimal wiederholt und der Versuch zu Ende geführt. Es ergaben sich 0·09 *g* Mesaconsäure, d. s. über 5%; beim gleich durchgeführten Versuche mit dem Kupfersalze erhielt ich 8%.

Analog zum Versuche II mit dem Kupfersalze versetzte ich 1·50 *g* Citraconsäure, in 200 $cm^3$ luftfreien Wasser gelöst, fünfmal nacheinander mit einem ganz geringen Überschusse von reinem, frisch bereiteten Bleicarbonat (3·30 *g* statt der berechneten 3·11 *g*) und verfuhr weiters sonst wie in II. Hiebei erhielt ich nach der Behandlung mit Mesaconwasser an Mesaconsäure:

durch Wägung: 0·0148 *g* (Schmelzpunkt 202°),
durch Titration: 0·0078 *g*,

zusammen: 0·0226 *g*, d. s. 1·51%.

also weniger als die Hälfte wie bei dem unter Beobachtung ganz gleicher Verhältnisse ausgeführten Versuche I. mit dem Kupfersalze.

**Einwirkung von $SO_2$ auf Citraconsäurelösung.**

1·50 *g* Citraconsäure in 200 *cm*³ luftfreien Wasser gelöst, wurden durch $^3/_4{}^h$ unter Erwärmen im Wasserbade mit $SO_2$ behandelt und dieses hernach durch $CO_2$ verdrängt. Die weitere Behandlung nach $B_2$ ergab nicht die Spur Mesaconsäure.

**Gleichzeitige Einwirkung von $SH_2$ und $SO_2$ auf Citraconsäurelösung.**

Nachdem weder $SH_2$ noch $SO_2$ allein eine umlagernde Einwirkung auf Citraconsäure nachweisen liessen (auch Skraup hat bei der viel leichter umzulagernden Maleïnsäure fast keine Einwirkung gefunden), untersuchte ich den Einfluss der beiden Gase beim gleichzeitigen Einleiten.

1·50 *g* Citraconsäure wurden in 200 *cm*³ ausgekochten Wassers gelöst und unter Anwendung des bei II. beschriebenen Apparates durch $^3/_4{}^h$ unter Erwärmen im siedenden Wasser $SH_2$ und $SO_2$ gleichzeitig eingeleitet. Der abgeschiedene S wurde auf einem Filter gesammelt, getrocknet und gewogen (3·020 *g*), um als Mass für die umgesetzte chemische Energie zu dienen. Das Filtrat wurde hierauf nach $B_2$ behandelt und massanalytisch 0·0075 *g*, d. s. 0·5% Mesaconsäure bestimmt.

Nicht anders verlief ein zweiter Versuch, bei welchem die gebildete Mesaconsäure quantitativ nicht näher bestimmt wurde.

Interessant war es zu untersuchen, ob Citraconsäure, in Wasser nach dem Einleiten von $SH_2$ und $SO_2$ eingetragen, auch eine Umlagerung erfährt. Hiezu wurden unter Erwärmen im Wasserbade in 200 *cm*³ luftfreien Wasser durch $^3/_4{}^h$ $SH_2$ und $SO_2$ wie im vorstehenden Versuche eingeleitet, vom abgeschiedenen S (2·6727 *g*) filtrirt, das Filtrat auf 200 *cm*³ ergänzt, mit 1·50 *g* Citraconsäure versetzt, abermals $^3/_4{}^h$ im siedenden Wasser erwärmt und schliesslich auf 300 *cm*³ aufgefüllt. Der Versuch in gleicher Weise wie der vorhergehende (nach $B_2$) beendigt, lieferte keine Mesaconsäure. Es wirken also $SH_2$ und $SO_2$ nur direct und gleichzeitig auf Citraconsäure umlagernd.

**Einwirkung von anorganischen Säuren auf Citraconsäure.**

Der umlagernde Einfluss der Halogenwasserstoffsäuren auf Citraconsäure ist schon längere Zeit bekannt; über die Einwirkung der Schwefelsäure fand ich jedoch keine Angaben vor. Um die günstigsten Mengen- und Concentrationsverhältnisse der Säuren, deren Einwirkung ich untersuchen wollte, für meine Arbeit festzustellen, machte ich mit JH-Säure, welcher nach Skraup's Arbeit eine stark umlagernde Eigenschaft zukommt, einige Vorversuche.

Hiezu wurden je 2 *cm*³ einer 25procentigen Citraconsäurelösung (also 0·50 *g* Säure) mit 1. ½ *cm*³, 2. 1 *cm*³, 3. 2 *cm*³, 4. 4 *cm*³ und 5. 8 *cm*³ concentrirter JH-Säure (sp. G. 1·7) im geschlossenen Rohre $1^h$ im kochenden Wasser erhitzt; 4. und 5. zeigten nach dem Erkalten reichliche Krystalle von Mesaconsäure, die anderen Röhren hingegen wiesen keine Krystallbildung auf. Es war daher ersichtlich, dass grössere Concentrationen anzuwenden seien.

1. Es wurden desshalb zunächst je 2 *cm*³ einer 25procentigen Citraconsäurelösung mit je 8 *cm*³ vierfach normalen Säuren in zugeschmolzenen Röhren $1^h$ in kochendem Wasser erhitzt, und zwar mit:

*a)* ClH, *b)* BrH, *c)* JH, *d)* $H_2SO_4$ und *e)* $HNO_3$.

Nur die Röhre *e)* zeigte nach dem Erkalten Krystallbildung und Gasblasen; sie öffnete sich unter starkem Drucke, alle anderen ohne jeden Druck. Das letztere gilt auch für alle folgenden Versuchsreihen. Die Inhalte der Röhren wurden mit dem gleichen Volum Äther (10 *cm*³) ausgeschüttelt und nach $B_1$ verarbeitet.

*a), b), c), d)* ergaben nicht bestimmbare Mengen Mesaconsäure, *e)* hingegen einige Centigramme eines Körpers, welcher in seinem Schmelzpunkte und seinen sonstigen Eigenschaften mit dem schon länger bekannten und in der Literatur mehrfach erwähnten Eulyt[1] identisch sein dürfte.

---

[1] B. 25, 276; Jahresb. 1851, 406; 1872, 525; B. 1891, I. 1303; Centralbl. 1891, II. 457; 1892, I. 126.

2. Gleich beschickte Röhren, aber $4^h$ erhitzt, lieferten:

| | | | |
|---|---|---|---|
| *a)* 0·0046 *g* Mesaconsäure, | d. s. 0·92% | | (Schmelzpunkt 202°). |
| *b)* 0·0020 » | » 0·4 | | |
| *c)* 0·0140 » | » 2·8 | | |
| *d)* 0·0013 » | » 0·26 | | |

*e)* der ätherische Auszug ergab diesmal eine geringere Ausbeute an jenem nicht genau bestimmten Körper. Ein zweiter ätherischer Auszug von *e)* lieferte, mit Mesaconwasser behandelt, spurenweise Mesaconsäure. (Nachgewiesen durch den Schmelzpunkt.)

3. Je 2 $cm^3$ 25procentiger Citraconsäurelösung mit 8 $cm^3$ $7^1/_2$-fach normalen Säuren $1^h$ lang erhitzt, ergaben nur bei der JH-Säure wägbare Mengen an Mesaconsäure, und zwar 0·0289 *g*, d. i. 5·78%.

4. Gleich geschickte Röhren ergaben $4^h$ erhitzt:

| | | | |
|---|---|---|---|
| *a)* 0·0345 *g* Mesaconsäure, | d. s. 6·9% | | (Schmelzpunkt 202°). |
| *b)* 0·0286 » | » 5·72 | | |
| *c)* 0·1036 » | » 20·72 | | |
| *d)* 0·0013 » | » 0·26 | | |

5. Je 2 $cm^3$ 25procentiger Citraconsäurelösung mit 12 $cm^3$ $7^1/_2$-fach normalen Säuren $1^h$ erhitzt:

| | | | |
|---|---|---|---|
| *a)* 0·0059 *g* Mesaconsäure, | d. s. 1·18% | | (Schmelzpunkt 202°). |
| *b)* 0·0033 » | » 0·66 | | |
| *c)* 0·0603 » | » 12·06 | | |
| *d)* 0·0026 » | » 0·52 | | |

6. Gleich beschickte Röhren, aber $4^h$ erhitzt:

| | | | |
|---|---|---|---|
| *a)* 0·0709 *g* Mesaconsäure, | d. s. 14·18% | | (Schmelzpunkt 202°). |
| *b)* 0·0458 » | » 9·16 | | |
| *c)* 0·1782 » | » 35·64 | | |
| *d)* 0·0026 » | » 0·52 | | |

Wie sich aus den voranstehenden und in nachfolgender Tabelle übersichtlich zusammengestellten Zahlen ergibt, wirken die Säuren auch auf Citraconsäure ebenso umlagernd, wie es Skraup bereits angegeben hat, und zwar JH am stärksten, dann ClH, BrH und schliesslich $H_2SO_4$, welche fast keine Umlagerung bewirkte. Grössere Concentrationen, sowie grössere

Mengen begünstigen die Umwandlung. Am meisten beeinflusst wird die Quantität der gebildeten Mesaconsäure jedoch durch die Dauer der Erhitzung.

Tabelle.

Je 2 $cm^3$ 25procentiger Citraconsäurelösung (0·50 *g*) liefern an Mesaconsäure:

| Säure | 1^h erhitzt mit | | | 4^h erhitzt mit | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 8 $cm^3$ 4-fach normaler | 8 $cm^3$ 7½-fach normaler | 12 $cm^3$ 7½-fach normaler | 8 $cm^3$ 4-fach normaler | 8 $cm^3$ 7½-fach normaler | 12 $cm^3$ 7½-fach normaler |
| HCl | nicht bestimmbar | nicht bestimmbar | 0·0059 *g* (1·18%) | 0·0046 *g* (0·92%) | 0·0345 *g* (6·9%) | 0·0709 *g* (14·18%) |
| HB | » | » | 0·0033 *g* (0·66%) | 0·0020 *g* (0·4%) | 0·0286 *g* (5·72%) | 0·0458 *g* (9·16%) |
| HJ | » | 0·0289 *g* (5·78%) | 0·0603 *g* (12·06%) | 0·0140 *g* (2·8%) | 0·1036 *g* (20·72%) | 0·1782 *g* (35·64%) |
| $H_2SO_4$ | » | nicht bestimmbar | 0·0026 *g* (0·52%) | 0·0013 *g* (0·26%) | 0·0013 *g* (0·26%) | 0·0026 *g* (0·52%) |

**Schlussbemerkung.**

Wenn es leider auch nicht möglich war, infolge des Mangels einer scharfen Trennungsmethode der hier in Betracht kommenden Säuren, die einzelnen Umwandlungen genauer quantitativ zu verfolgen, so geht doch aus meinen Untersuchungen ohne Zweifel hervor, dass für die Umwandlung der Citracon- in Mesaconsäure dieselben Factoren massgebend sind wie bei jener der Maleïn- in Fumarsäure. Zur Erklärung der Thatsache, dass bei der Zerlegung von Salzen, dann bei Einwirkung von $SO_2$ und $SH_2$ gleichzeitig und von $SO_4H_2$ eine Umwandlung der Citraconsäure in Mesaconsäure beobachtet worden ist, kann wohl nicht von der Wislicenus'schen Hypothese intermediär entstehender Additionsproducte herbeigezogen werden, vielmehr ist diese Art von Umwandlungen einzig und allein durch die Annahme katalytischer Wirkungen

zu verstehen, wie schon Skraup näher in der vielfach citirten Abhandlung nachgewiesen hat.

Delisle hat in seiner eingangs erwähnten Untersuchung über die Umlagerungsfähigkeit von Alkalien auf Citraconsäure gefunden, dass die Homologen von Maleïnsäure und Fumarsäure in ihren maleïnoiden und fumaroiden Configurationen eine geringere Stabilität zeigen und daher die eine leichter in die andere übergeht. Dies trifft, wie meine Versuche erweisen, was die Umwandlung der Citraconsäure in Mesaconsäure durch Säuren betrifft, nicht zu. So hat Skraup bei der Einwirkung des vierfachen Volums vierfach normaler Säuren auf 15% Maleïnsäurelösung bei $1^h$ Erhitzen, und zwar von ClH bis 90%, von BrH bis 80% und von JH bis gegen 100% Fumarsäure nachgewiesen; bei ähnlichen Versuchen mit 25% Citraconsäurelösung erhielt ich unter ähnlichen Verhältnissen keine Umwandlung. Erst mit dem sechsfachen Volum $7\frac{1}{2}$-fach normaler Säuren bei $4^h$ Erhitzen erzielte ich bis 15, beziehungsweise 10 und 36% Mesaconsäure. Bei der Zerlegung von maleïnsaurem Kupfer und Blei durch $H_2S$ erhielt Skraup bis 58, beziehungsweise 32% Fumarsäure, ich hingegen nur bis 8, beziehungsweise 6% Mesaconsäure. Beim gleichzeitigen Einleiten von $SH_2$ und $SO_2$ fand Skraup eine Umwandlung von über 40%; ich hingegen konnte bei ähnlicher Behandlung der Citraconsäure nur eine Umwandlung von 0·5% nachweisen.

Schliesslich erübrigt es mir noch, einer angenehmen Pflicht nachkommend, Herrn Prof. Dr. Zd. H. Skraup für die freundliche Mühewaltung sowohl bei der Wahl des Themas, als auch bei der Ausführung meiner Versuche den wärmsten Dank auch an dieser Stelle abzustatten.

# Über propionylirte Schleimsäureester

von

**P. Fortner** und **Zd. H. Skraup.**

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität Graz.

Vor einigen Monaten hat der Eine von uns mitgetheilt, dass Schleimsäurediäthylester mit Acetylchlorid behandelt, je nach Umständen zwei verschiedene Verbindungen liefert, die beide nach Zusammensetzung, Moleculargewicht, infolge Bestimmung der Acetyle und ihrem sonstigen Verhalten als isomere Tetracetylschleimsäurediäthylester angesehen werden mussten.

Um über diese Verhältnisse genaueren Aufschluss zu erhalten, haben wir die Einwirkung von Propionylchlorid auf den Schleimsäurediäthylester untersucht. Diese hat nun ergeben, dass das genannte Agens bei der Einwirkung ohne Drucksteigerung den von uns erwarteten Tetrapropionylester, beim Erhitzen unter Druck aber wesentlich eine niedriger schmelzende und leichter lösliche Verbindung liefert, die sich als der Tripropionylester des Schleimsäuremonoäthylesterlactons herausgestellt hat.

Bei jeder Reaction sind dem Hauptproducte kleine Mengen des anderen Esters beigemischt, die in den schwerer, beziehungsweise leichter löslichen Fractionen auftreten.

### Darstellung des Tetrapropionylesters.

10 *g* reiner Schleimsäurediäthylester wurde mit etwas mehr als der für den Eintritt von vier Propionylgruppen nothwendigen Menge Propionylchlorid (18 *g*) am Wasserbade unter Rückflusskühlung bis zum Sieden des Kolbeninhaltes erhitzt

Nach etwa zwei Stunden hatte die Chlorwasserstoffgasentwicklung bedeutend nachgelassen und das Reactionsgemenge war in vollkommen klare Lösung übergegangen. Nach 24stündigem Stehen in der Kälte war es zu einem dicken Krystallbrei erstarrt, der an der Pumpe abgesaugt und mit wenig absolutem Alkohol gewaschen wurde. Die Krystalle zeigten einen Schmelzpunkt von 112°, der nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol bis auf 118—120° stieg. Der Körper ist leicht löslich in Äther, Aceton, Benzol, Eisessig, wenig in kaltem, leichter in siedendem Alkohol, aus dem er beim Erkalten in schön ausgebildeten wasserklaren Krystallen ausfällt. Die im langen Bajonnettrohr ausgeführte Elementaranalyse liess den Tetrapropionylester erkennen.

0·2234 *g* Substanz lieferten 0·4403 *g* $CO_2$ und 0·1464 *g* $H_2O$, entsprechend 0·1201 *g* C und 0·0162 *g* H.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $(COOC_2H_5)_2.(CHO\ C_3H_5O)_4$ |
|---|---|---|
| C .......... | 53·75 | 53·87 |
| H .......... | 7·27 | 6·93 |

Die Propionylbestimmung wurde nach zwei Methoden durchgeführt.

1. Titration mit KOH.

Der Ester wurde mit der zehnfachen Menge absoluten Alkohol übergossen, am Wasserbade unter Rückflusskühlung erwärmt und allmälig etwas mehr als die berechnete Menge Zehntel-Normalkalilauge zufliessen gelassen. Gleich nach dem ersten Tropfen trat Gelbfärbung des Kolbeninhaltes ein, die nach Zusatz der gesammten Menge Lauge in Braungelb überging. Nach $1^1/_2$stündigem Kochen wurde mit Zehntelsäure angesäuert und zurücktitrirt.

0·3431 *g* Ester verbrauchten 43·47 $cm^3$ Zehntel-Normallauge.

| | Gefunden | Berechnet für 6 Mol. KOH |
|---|---|---|
| KOH ........ | 71·3% | 68·6% |

2. Wägung des Kaliumpropionats.

Der titrirte Kolbeninhalt wurde zur Trockene gebracht, viermal mit absolutem Alkohol extrahirt, der alkoholische Extract am Wasserbade verdunstet und bei 130° getrocknet und gewogen.

0·3413 *g* Ester gaben 0·3290 *g* $K.C_3H_5O_2$.

| | Gefunden | Berechnet für 4 Propionyl |
|---|---|---|
| $K.C_3H_5O_2$ ... | 96·3% | 91·4% |

Äthoxylbestimmung.

Die nach der Methode von Zeisel vorgenommene Äthoxylbestimmung ergab die unzweifelhafte Anwesenheit von zwei $C_2H_5.O$-Gruppen.

0·2110 *g* Ester lieferten 0·1940 *g* AgJ, entsprechend 0·0372 *g* Äthoxyl.

In 100 Theilen

| | Gefunden | Berechnet für 2 ($-O.C_2H_5$) |
|---|---|---|
| $C_2H_5.O$- ...... | 17·6 | 18·3 |

Verseifung mit Alkalien.

3 *g* des Tetrapropionylschleimsäurediäthylesters wurden in gelinder Wärme in circa 120 $cm^3$ absolutem Alkohol gelöst, mit 39·6 $cm^3$ einer alkoholischen Normalkalilauge (berechnet 36·6 $cm^3$) versetzt, wobei sofort ein bräunlicher Niederschlag ausfiel, und 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde ein aliquoter Antheil des Reactionsgemisches mit Zehntel-Normalschwefelsäure zurücktitrirt. Es waren nur 35·8 $cm^3$, nach weiterem 24stündigen Stehen 36·6 $cm^3$ verbraucht. Nach dem Erwärmen am Rückflusskühler ballte sich das abgeschiedene Pulver unter gleichzeitiger Bräunung zusammen. Nach dem Erkalten wurde die alkoholische Lösung von der Ausscheidung durch Filtration getrennt. Sie enthielt nur propionsaures Kali.

Der Filterinhalt wurde mit Wasser aufgenommen, stark eingeengt und mit 30%igem Alkohol vermischt. Es schied sich

nur eine geringe Menge schleimsaures Kali aus, das abgesaugt und gewogen wurde; es waren 0·0849 *g*, etwa 3% der Theorie. Das Filtrat wurde wiederum zur Trockene gebracht und, da es keinen in Wasser unlöslichen Rückstand hinterliess, mit Wasser aufgenommen und mit Bleiacetat gefällt. Das Filtrat vom Bleiniederschlag enthielt nur Blei- und Kaliumacetat. Das ausgefällte Bleisalz wurde in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und dann filtrirt. Das braungefärbte Filtrat wurde mit Kalkmilch genau neutralisirt und der gelbliche Niederschlag abgesaugt. Das Filtrat davon setzte auf Zusatz von Alkohol wieder ein Kalksalz ab, das gleichfalls filtrirt wurde. Das letzte Filtrat endlich wurde zur Trockene gebracht und setzte beim Einengen nur ganz geringe Mengen von Kalksalz ab.

Alle drei Kalksalze waren in Salzsäure spielend leicht löslich und nur das erste und das dritte schieden beim Einengen höchst minimale Mengen einer krystallisirten Säure aus, die wahrscheinlich Scheimsäure ist.

Nach diesen Beobachtungen liefert das Tetrapropionat des Schleimsäurediäthylesters mit Alkalien verseift, ebenso wie das α-Tetracetat nur kleine Mengen Schleimsäure.

Die Verseifung mit Salzsäure haben wir nicht untersucht, da das Lactonesterpropionat mit Salzsäure erhitzt glatt Schleimsäure liefert und desshalb ein analoger Verlauf auch beim Tetrapropionat anzunehmen ist.

## Darstellung des Tripropionyllactonesters.

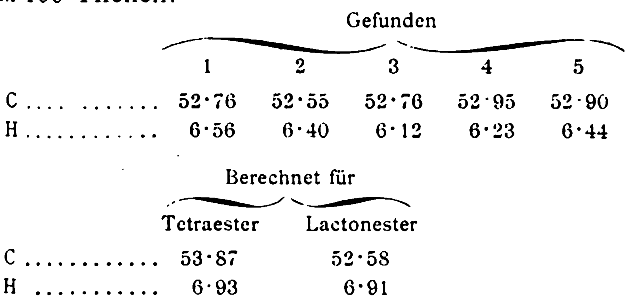
5 *g* des Schleimsäurediäthylesters wurden mit 9 *g* Propionylchlorid vier Stunden hindurch einer Temperatur von 100° C. im zugeschmolzenen Rohre ausgesetzt. Beim Öffnen zeigte das Rohr, dessen Inhalt vollkommen klar gelöst war, nur mässigen Druck. Nach 24 stündigem Stehen wurde der Rohrinhalt entleert und im Vacuum das überschüssige Propionylchlorid abdestillirt. Das äusserst dickflüssige Reactionsproduct wurde oftmals mit leichtem Petroläther (300 $cm^3$, Fractionen bis 60°) ausgekocht, die Petrolätherlösungen nach dem Erkalten abgegossen und zur Krystallisation ins Vacuum über Schwefelsäure und Paraffin gestellt. Wurde die warme Lösung abge-

gossen, so fiel das Reactionsproduct beim Erkalten und Abdunsten des Lösungsmittels theilweise wieder ölig aus; im anderen Falle krystallisirte dasselbe in schönen, durchsichtigen, prismatischen Individuen. Die erste der auf diese Weise erhaltenen Fractionen enthielt der Hauptmenge nach den schon oben beschriebenen Tetrapropionylester, die übrigen einen Körper vom Schmelzpunkte 56—58°. Der Körper wurde behufs Reinigung in absolutem Äther, der ihn leicht und reichlich aufnimmt, gelöst und mit Petroläther vermischt bis eine leichte Trübung entstand; in der Kälte fielen dann gut ausgebildete Krystalle aus, deren Schmelzpunkt bis 59° stieg.

## Elementaranalysen.

1. 0·2326 *g* Ester gaben 0·4500 *g* $CO_2$ und 0·1375 *g* $H_2O$, entsprechend 0·1227 *g* C und 0·0152 *g* H.
2. 0·2121 *g* Ester gaben 0·4067 *g* $CO_2$ und 0·1217 *g* $H_2O$, entsprechend 0·1109 *g* C und 0·0135 *g* H.
3. 0·2133 *g* Ester gaben 0·4112 *g* $CO_2$ und 0·1176 *g* $H_2O$, entsprechend 0·1121 *g* C und 0·0131 *g* H.
4. 0·1181 *g* Ester gaben 0·2293 *g* $CO_2$ und 0·0662 *g* $H_2O$, entsprechend 0·0625 *g* C und 0·0073 *g* H.
5. 0·1220 *g* Ester gaben 0·2368 *g* $CO_2$ und 0·0707 *g* $H_2O$, entsprechend 0·0645 *g* C und 0·0078 *g* H.

In 100 Theilen:



| | Gefunden | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| C ........... | 52·76 | 52·55 | 52·76 | 52·95 | 52·90 |
| H ........... | 6·56 | 6·40 | 6·12 | 6·23 | 6·44 |

| | Berechnet für | |
|---|---|---|
| | Tetraester | Lactonester |
| C ........... | 53·87 | 52·58 |
| H ........... | 6·93 | 6·91 |

Die Elementaranalysen sind mit Kupferoxyd oder Bleichromat im offenen und geschlossenen Rohre ausgeführt worden. Sie zeigen, dass die Verbindung in ihrer Zusammensetzung von der des Tetrapropionates abweicht.

Die Propionylbestimmung wurde nach drei Methoden durchgeführt:

1. Titration mit KOH. Dieselbe geschah genau so wie beim Tetraester und lieferte folgende Zahlen.

0·3253 *g* Ester verbrauchten 39·72 $cm^3$ Zehntel-Normalkalilauge.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für 4 Propion. | Berechnet für 3 Prop. (Lactonester) |
|---|---|---|---|
| KOH........ | 68·9 | 68·6 | 72·1 |

2. Wägung des Kaliumpropionats. Die titrirte Lösung des Esters wurde wiederholt eingedampft und mit absolutem Alkohol erschöpft, ebenso die alkoholischen Auszüge. Der endlich verbleibende Rückstand, der sich in Alkohol vollständig löste, wurde bei 130° getrocknet.

0·3253 *g* Ester gaben 0·2783 *g* $K.C_3H_5O_2$.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für 4 Propion. | Berechnet für 3 Prop. (Lactonester) |
|---|---|---|---|
| $K.C_3H_5O_2$... | 85·5 | 90·3 | 86·5 |

3. Verseifung mit alkoholischer Kalilauge und Titration der flüchtigen Säure. Der Ester wurde mit einem Überschuss von alkoholischer Kalilauge im zugeschmolzenen Rohre durch zwei Stunden am kochenden Wasserbade erhitzt; die abgespaltene Propionsäure wurde hierauf nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure im Dampfstrome abgetrieben und mit Zehntellauge titrirt.

0·4408 *g* Ester verbrauchten 33·5 $cm^3$ Zehntel-Normallauge, entsprechend 0·2479 *g* Propionsäure.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für 4 Propion. | Berechnet für 3 Prop. (Lactonester) |
|---|---|---|---|
| $C_3H_6O_2$..... | 56·2 | 60·4 | 57·2 |

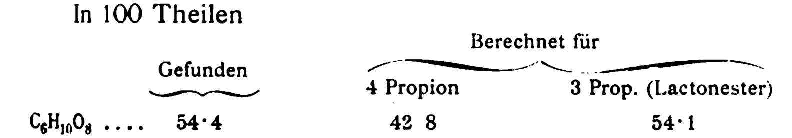
Verseifung mit concentrirter Salzsäure.

Der Ester wurde in Alkohol gelöst und unter Zusatz der vierfachen Menge concentrirter Salzsäure durch zwei Stunden

am Rückflusskühler erhitzt. Die nach dem Abdampfen des Kolbeninhaltes zurückgebliebene Schleimsäure war in deutlichen Krystallen abgeschieden und nur schwach gefärbt. Sie wurde bei 150° getrocknet und gewogen.

0·3406 *g* Ester gaben 0·1855 *g* Schleimsäure.

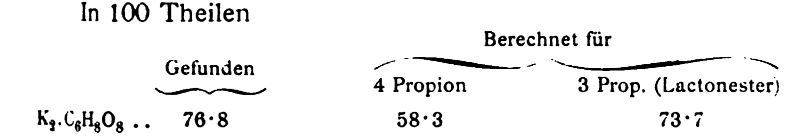
In 100 Theilen



| | Gefunden | Berechnet für | |
|---|---|---|---|
| | | 4 Propion | 3 Prop. (Lactonester) |
| $C_6H_{10}O_8$ .... | 54·4 | 42 8 | 54·1 |

Diese 0·1855 *g* Schleimsäure verbrauchten 18·32 $cm^3$ Zehntel-Normallauge, entsprechend 0·2619 *g* schleimsaures Kali.

In 100 Theilen



| | Gefunden | Berechnet für | |
|---|---|---|---|
| | | 4 Propion | 3 Prop. (Lactonester) |
| $K_2.C_6H_8O_8$ .. | 76·8 | 58·3 | 73·7 |

Die Constitution der Substanz als trisubstituirter Lactonsäureester wird durch die ausgeführte Äthoxylbestimmung ausser allen Zweifel gesetzt, denn es liess sich mit Bestimmtheit bloss eine Äthoxylgruppe nachweisen.

0·2351 *g* Ester gaben 0·1381 *g* AgJ, entsprechend 0·0265 *g* $-C_2H_5.O$.

In 100 Theilen

| | Gefunden | Berechnet für 3 Prop. (Lactonester) |
|---|---|---|
| $-O.C_2H_5$ ... | 11·3 | 11·6 |

Nachdem sich herausgestellt hatte, dass Schleimsäurediäthylester mit Propionylchlorid bei mässiger Einwirkung zwar das Tetrapropionat als Hauptproduct liefert, aber bei energischer Behandlung mit Propionylchlorid lactonisirt wird und in das Tripropionat des Schleimsäureäthylesterlactons übergeht, schien es nothwendig, die Beobachtungen, die der Eine von uns bei der Acetylirung gemacht hatte, zu wiederholen. Denn die Differenzen zwischen den analytischen Daten, die sich für das Tetracetat des Schleimsäureäthers und eines Triacetat des Schleimsäuremonoäthylesterlactons berechnen,

sind sehr gering. Und es war desshalb nicht unmöglich, dass die als β-Ester beschriebene Verbindung, die infolge ihrer Zusammensetzung, ihres Moleculargewichtes und der bei der Verseifung gesammelten quantitativen und qualitativen Daten seinerzeit nicht anders als eine mit dem α-Ester (Tetracetat des Schleimsäurediäthylesters) isomere Verbindung aufgestellt werden konnte, auch eine durch Lactonisirung entstandene Verbindung sei.

Um hierüber sicheren Aufschluss zu erhalten, haben wir in beiden Acetylderivaten die Schleimsäure durch Kochen mit Salzsäure abgespalten und quantitativ bestimmt und ausserdem Äthoxylbestimmungen ausgeführt.

1·1311 *g* α-Ester gaben 0·5533 *g* Schleimsäure, die 52·5 $cm^3$ Zehntel-Lauge verbrauchten, entsprechend 0·5512 *g* Schleimsäure.

0·2129 *g* Ester gaben 0·2197 *g* AgJ.

| | Gefunden | Berechnet für $(CO_2C_2H_5)_2(CHO.C_2H_3O)_4$ |
|---|---|---|
| Schleimsäure. | 48·8% | 48·3% |
| $C_2H_5.O$— ... | 19·78 | 20·73 |

Der vermeintliche β-Ester gab aber Zahlen, die mit der ursprünglich angenommenen Formel nicht, wohl aber mit der eines triacetylirten Lactonsäureesters stimmen.

1·1883 *g* gaben 0·6519 *g* Schleimsäure, die 63·8 $cm^3$ Zehntel-Lauge brauchten, entsprechend 0·6539 *g* Schleimsäure.

0·2155 *g* gaben 0·1499 *g* AgJ.

0·2216 *g* gaben 0·1339 *g* AgJ.

| | Gefunden |
|---|---|
| Schleimsäure... | 54·8% |
| Äthoxyl....... | 13·3 |
| | 11·6 |

| | Berechnet für $(CO_2C_2H_5)_2(CHO.C_2H_3O)_4$ | $(CO_2C_2H_5)(CHOC_2H_3O)_3CHCO_2$ |
|---|---|---|
| Schleimsäure... | 48·3% | 60·5% |
| Äthoxyl....... | 20·73 | 13·0 |

Die seinerzeit mitgetheilten Daten für die Verseifung stimmen für die Lactonformel ebensogut, ja besser wie für die des Tetracetates.

Was die einigermassen auffallende Lactonbildung anbelangt, so geht aus den früher von dem Einen von uns mitgetheilten Beobachtungen sicher hervor, dass sie durch das Acetylchlorid nicht, sondern nur durch die bei der Reaction freigewordene Salzsäure bewirkt werden kann. Denn das Tetracetat wird beim Erhitzen mit Acetylchlorid gar nicht verändert. Ob das Salzsäuregas vorzugsweise den Schleimsäurediäthyläther lactonisirt oder erst sein Tetracetat, ist mit Sicherheit nicht zu entscheiden. Nachdem, wie der Eine von uns beobachtet hat, der vermeintliche β-Ester, d. i. der acetylirte Lactonsäureester, unter Umständen schon bei gemässigter Einwirkung von Acetylchlorid auf Schleimsäureester das Hauptproduct sein kann, dürfte es sich ganz allgemein empfehlen, zur Acetylirung in Fällen, bei welchen Lactonbildung möglich wäre, nicht Acetylchlorid zu nehmen, sondern sie mit Essigsäureanhydrid vorzunehmen, welches, wie in der früheren Mittheilungen beschrieben worden ist, das Tetracetat glatt liefert.

---

# Über einige Derivate der Picolinsäure und die Überführung derselben in α-Amidopyridin

von

**Hans Meyer.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Über die Ester der Pyridinmonocarbonsäuren ist, bis auf eine Notiz Laiblins,[1] der den Nicotinsäureäthylester aus dem Säurechloride mit Alkohol in einer für die Analyse nicht ausreichenden Menge erhalten hat, nichts bekannt.

Nach den gebräuchlichen Methoden sind dieselben überhaupt nicht darstellbar; denn durch die Einwirkung von Jodalkyl auf die Kalisalze der Säuren werden, wie Hantzsch[2] gezeigt hat, die den Estern isomeren sogenannten Betaïne gebildet. Was speciell die Picolinsäure anbelangt, so gelingt es auch nicht, ihr Säurechlorid durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid darzustellen, vielmehr führt diese Reaction zur Bildung von Chlorpicolinen.[3]

Endlich erhält man, wie ich mich überzeugt habe, durch Einleiten von trockener Salzsäure in die alkoholische Lösung der α-Pyridincarbonsäure, bloss salzsaure Picolinsäure vom Schmelzpunkte 210—212°, indem der vielleicht intermediär gebildete Ester von der Chlorwasserstoffsäure wieder verseift wird.

Man gelangt aber zu diesen Säureäthern, wenn man alkylschwefelsaures Kali auf die absolut-alkoholische Lösung des Kalisalzes der Pyridincarbonsäure einwirken lässt.

---

[1] Ann. Chem., 196, S. 129.

[2] Ber. 1886, S. 31.

[3] Seyfferth, J. pr. Ch., (2), 34, S. 241.

Es soll nun im Folgenden gleich der rationellste Modus der Darstellung, zunächst des Picolinsäureesters, angegeben werden, wie ich ihn, nach mannigfach variirten Versuchen, als den expeditivsten erprobt habe.

**Einwirkung von äthylschwefelsaurem Kali auf das Kalisalz der Picolinsäure.**

Gleiche Moleküle von bei 110° C. getrocknetem picolinsaurem Kali und trockenem äthylschwefelsaurem Kali wurden möglichst innig gemischt, mit absolutem Alkohol gut durchfeuchtet und in einem Muenke'schen Autoclaven 7—9 Stunden lang auf 150° erhitzt. Das Manometer zeigt bei dieser Temperatur einen Druck von 19—23 Atmosphären an. Der nach dem Erkalten restirende Druck von circa 3 Atmosphären ist bedingt durch Kohlensäure, welche infolge tiefer gehender Zersetzung eines Theiles der Picolinsäure auftritt. Dieselbe kann durch Barytwasser leicht als solche erkannt werden.

Nach dem Öffnen des Autoclaven zeigen sich an dessen Innenseite, sowie an der Aussenwand des benützten Glaskolbens vereinzelte Krystalle von picolinsaurem Kupfer.

Der Kolbeninhalt besitzt gelblich bis dunkelbräunliche Farbe. Die Masse wird mit trockenem Äther extrahirt, welcher nach dem Abdestilliren ein dünnflüssiges Öl von dunkler Farbe hinterlässt. Nach dem Trocknen desselben im Vacuum bei 100° bildet es ein intensiv acetamidartig riechendes Liquidum.

Dasselbe wird wiederholt mit Ligroin geschüttelt, wobei ein Theil *(A)* in Lösung geht, während eine dunkle zähflüssige Masse *(B)* zurückbleibt.

## Verarbeitung von *A* (Äthylester der Picolinsäure).

Der durch Ligroin aufgenommene Antheil wird nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels wieder im Vacuum bei 100° getrocknet und hierauf unter vermindertem Drucke (etwa 50 *mm*) fractionirt. Dabei geht bis auf einen kleinen Rest fast alles zwischen 130—140° C. über.

Das so erhaltene Liquidum wird nun bei gewöhnlichem Drucke aus einer kleinen Retorte nochmals rasch destillirt. Die

gesammte Masse geht jetzt zwischen 237—240° C. (uncorr.) über und ist, wie die Analyse zeigt, vollkommen rein.

I. 0·2030 *g* Substanz gaben 0·4695 *g* Kohlensäure und 0·1125 *g* Wasser.
II. 0·2185 *g* Substanz gaben 0·5070 *g* Kohlensäure und 0·1190 *g* Wasser.
III. 0·2485 *g* Substanz gaben 0·5777 *g* Kohlensäure und 0·1337 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | Berechnet für $C_8H_9NO_2$ | Gefunden | | |
|---|---|---|---|---|
| | | I | II | III |
| C .......... | 63·57 | 63·05 | 63·28 | 63·40 |
| H .......... | 5·96 | 6·15 | 6·05 | 5·98 |

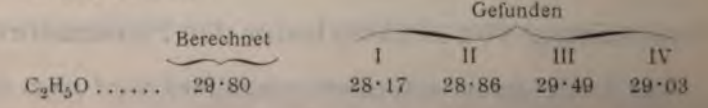
Es war nun nothwendig nachzuweisen, dass bei der beschriebenen Reaction wirklich das Alkyl an die Stelle des Kaliums eingetreten war und nicht etwa eine betaïnartige Substanz vorlag. Für diesen Austausch spricht schon die Destillirbarkeit der Substanz und die Thatsache, dass es leicht gelingt, dieselben in das Säureamid überzuführen.

Durch eine Äthoxylbestimmung, die nach Zeisel's Methode ausgeführt wurde, habe ich nachweisen können, dass die theoretische Menge Äthoxyl abgespalten wird, und hat sich in diesem Falle diese Methode als von ausserordentlicher Anwendbarkeit gezeigt.

Die Bestimmungen lieferten folgende Resultate:

I. 0·3116 *g* Substanz gaben 0·4570 *g* Jodsilber.[1]
II. 0·1958 *g* Substanz gaben 0·2890 *g* Jodsilber.
III. 0·1756 *g* Substanz gaben 0·2696 *g* Jodsilber.
IV. 0·2171 *g* Substanz gaben 0·3280 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:



| | Berechnet | Gefunden | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | I | II | III | IV |
| $C_2H_5O$ ...... | 29·80 | 28·17 | 28·86 | 29·49 | 29·03 |

Der reine Picolinsäureäthylester ist, entgegen der Voraussage von Hantzsch,[2] mit Wasser sowie auch mit den gebräuch-

[1] Die Bestimmung wurde mit einer Partie Ester gemac... Reinigung mittelst Ligroin nicht vorgenommen worden w...

[2] Ber. 1886, S. 31.

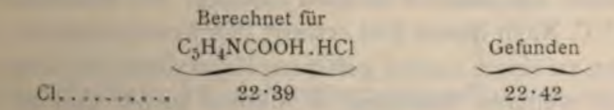
lichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin, Aceton, Pyridin, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff in jedem Verhältnisse mischbar. Er bildet ein farbloses, an der Luft gelblich werdendes Öl, von schwachem, an Aldehydammoniak erinnernden Geruch und brennenden Geschmack. Der Siedepunkt liegt bei 240—241° C. (corr.). Auf —17° abgekühlt erstarrt er noch nicht. Wird er aber durch ein Gemisch von fester Kohlensäure und Äther auf circa —65° gebracht, so krystallisirt er vollständig zu farblosen, concentrisch gruppirten Krystallaggregaten und schmilzt erst wieder zwischen 0 und 2° C. Der Ester verwandelt sich, längere Zeit auf den Siedepunkt erhitzt, in eine schmierige schwarze Masse, die sich nicht mehr destilliren lässt und Pyridingeruch besitzt.

Er ist mit Wasserdämpfen flüchtig und lässt sich dem Destillat durch Äther wieder entziehen, indessen tritt dabei auch spurenweise Verseifung ein.

Feuchtes Silberoxyd verseift den Ester schon in der Kälte; ebenso wird er bei längerem Erhitzen mit Salzsäure unter Abspaltung von Alkohol in salzsaure Picolinsäure verwandelt, wie die Identification der Krystalle[1] zeigt und die nachfolgende Analyse beweist.

0·4400 *g* Substanz ergaben 0·402 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:



| | Berechnet für $C_5H_4NCOOH.HCl$ | Gefunden |
|---|---|---|
| Cl.......... | 22·39 | 22·42 |

Auch kochendes Wasser vermag, wenn auch sehr langsam, den Ester zu verseifen.

Wird derselbe aber mit concentrirter Salzsäure im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur über Kalk abdunsten gelassen, so krystallisirt das zerfliessliche salzsaure Salz aus. Dasselbe gibt mit Platinchlorid ein in kaltem Wasser schwer, in Alkohol unlösliches Doppelsalz, welches rothgelbe Kryställchen darstellt,

[1] Für diese Untersuchung bin ich Herrn Hofrath V. v. Lang zu grossem Danke verpflichtet.

die bei 154° C. (uncorr.) unter Zersetzung schmelzen. Beim Kochen dieser Verbindung mit Wasser zersetzt sie sich unter Bildung des Chloroplatinates der Picolinsäure, das den Schmelzpunkt 215 bis 216° C. (unkorr.) besitzt. Daneben entsteht in ganz geringer Quantität ein hellgelbes Salz, das in Alkohol löslich ist, auf dessen nähere Untersuchung ich indess verzichten musste.

Die Analyse des aus Wasser umkrystallisirten Chloroplatinates des Picolinsäureäthylesters, welches im Vacuum getrocknet worden war, ergab die von der Theorie geforderten Zahlen.

I. 0·2033 *g* Substanz gaben 0·0560 *g* Platin.
II. 0·3107 *g* Substanz gaben 0·3767 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

| | Berechnet für $2(C_5H_4NO_2C_2H_5+HCl)\,PtCl_4$ | Gefunden |
|---|---|---|
| Pt......... | 27·31 | 27·54 |
| Cl.......... | 29·94 | 29·99 |

Die Ausbeute an Rohäther beträgt 70—85%, woraus sich etwa 60—70% chemisch reinen Esters gewinnen lassen.[1]

**Jodäthyladditionsproduct des Picolinsäureäthylesters.**

Dasselbe entsteht beim ein- bis zweistündigem Erhitzen des Esters mit überschüssigem Jodäthyl am Rückflusskühler bei 90° C. Nach dieser Zeit erstarrt das Reactionsproduct beim Erkalten zu einem dunkel gefärbten Krystallbrei, der abgepresst und zur weiteren Reinigung in Alkohol gelöst und mit Äther, in welchem die Verbindung unlöslich ist, wieder gefällt wird. Das Ausfallende wird nun nochmals unter Zusatz von Thierkohle aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält endlich citronengelbe Blättchen vom Schmelzpunkte 104—105° C. (uncorr.), die äusserst leicht in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in Benzol und Chloroform, unlöslich dagegen in Jodäthyl und Äther sind. Sehr häufig scheiden sich beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung grössere Krystalle der

[1] Beispielsweise wurden aus 77 *g* picolinsaurem Kali 43 *g* reinen Esters gewonnen, entsprechend 61·2%.

Verbindung aus, welche Herr A. Stengel im mineralogischen Institute des Herrn Prof. A. Schrauf einer krystallographischen Untersuchung unterzogen hat. Er theilt hierüber Folgendes mit:

»Krystallsystem rhombisch; Axenverhältniss: $a:b:c = 0\cdot7805:0\cdot7737:1$.

Die Substanz krystallisirt in kleinen sechsseitigen Säulen oder dünnen Tafeln mit den Flächen $0P$, $\infty P$, $\frac{1}{2}\bar{P}\infty$.

Die wichtigsten Winkelwerthe sind:

$$0P:\frac{1}{2}\bar{P}\infty = 147° \, 08'$$
$$\infty P:\infty_1 P = 89° \, 50'.$$

Die Structur der Krystalle ist sehr complicirt.«

Die Jodbestimmung der im Vacuum getrockneten Substanz ergab einen Werth, welcher mit dem aus der Formel

```
         CH
   HC //  \ CH
     |     ||
   HC \\  / C—COOC2H5
         N—J
          \C2H5
```

gerechneten vollkommen übereinstimmte.

$0\cdot2627\,g$ Substanz gaben $0\cdot2030\,g$ Jodsilber.

In 100 Theilen:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| J . . . . . . . . . . . | 41·30 | 41·70 |

Wenn Zeisel's Äthoxylbestimmungsmethode zu richtigen Resultaten führt, so war zu erwarten, dass hier nur eine Äthylgruppe abgespalten werde. Thatsächlich hat sich gezeigt, dass die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure unter den von der Zeisel'schen Methode geforderten Bedingungen sich nur auf eine Äthylgruppe erstreckt, wie die folgende Bestimmung beweist:

$0\cdot2734\,g$ Substanz gaben $0\cdot2025\,g$ Jodsilber.

In 100 Theilen:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| $C_2H_5O$ . . . . . . | 14·67 | 14·23 |

Das Additionsproduct verwandelt sich, nach dem Hantzsch'schen Verfahren verseift, in das

### Picolinsäureäthylbetaïn.

Zur Darstellung desselben wurde das Jodäthyladditionsproduct des Esters in Wasser gelöst und mit überschüssigem Silberoxyd geschüttelt. Das röthlich gefärbte Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff von den letzten Spuren Silbers befreit und unter Zusatz von Thierkohle bei circa 50—60° C. kurze Zeit geschüttelt. Das wasserhelle Filtrat wurde nun im Vacuum eingedampft und die concentrirte Lauge über Schwefelsäure krystallisiren gelassen. Das Betaïn schied sich in Form dicker Platten und langer Nadeln aus, die äusserst hygroskopisch sind. Sie wurden von der dicklichen Mutterlauge durch rasches Abpressen befreit und hierauf wiederholt aus Ätheralkohol umkrystallisirt.

Auf diese Art resultirten farblose, nun nicht mehr zerfliessliche Krystalle, die sehr leicht in Wasser, in Alkohol und Ätheralkohol etwas schwerer löslich sind. Äther und Ligroin nehmen die Verbindung nicht auf.

Das Betaïn schmilzt bei 54—55° C. Es besitzt intensiv süssen, hinterher etwas bitteren Geschmack. Beim längeren Stehen an der Luft färbt es sich schwach rosenroth. Mit Ferrosulfat gibt es keine Färbung. Die Analysen ergaben das zu erwartende Resultat.

I. 0·2655 *g* Substanz gaben 0·6185 *g* Kohlensäure.
II. 0·1960 *g* Substanz gaben 0·4556 *g* Kohlensäure und 0·1023 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | Berechnet für $C_5H_4NCOOC_2H_5$ | Gefunden I | Gefunden II |
|---|---|---|---|
| C | 63·57 | 63·48 | 63·39 |
| H | 5·96 | — | 5·79 |

Nach den Erfahrungen beim Jodäthyladditionsproduct war es vorauszusehen, dass das Betaïn im Zeisel's[illegible] kein Jodäthyl abspalten werde. Ein in dieser[illegible] genommener Versuch, der vollständig negat[illegible]

diese Voraussetzung als begründet, und es ist dies Ergebniss ein wichtiger Beweis für die Brauchbarkeit der Methode.

Die Salze des Betaïns sind, soweit ich sie untersucht habe, sehr leicht löslich in Wasser.

Das Platindoppelsalz wird beim Eindunsten des Betaïns mit Salzsäure und überschüssigem Platinchlorid über Schwefelsäure und Kalk im Vacuum erhalten. Aus Alkohol, in dem es in der Hitze leicht löslich ist, krystallisirt es in Form feiner strohgelber Blättchen, die beim raschen Erhitzen bei 176° C. (uncorr.) unter Zersetzung schmelzen. Die Verbindung ist krystallwasserfrei und wurde für die Analyse im Vacuum zur Gewichtsconstanz getrocknet. Die erhaltenen Werthe stimmen vollkommen mit den aus der Formel

```
          CH
    CH //  \ CH
2     |     ||          +PtCl4
    CH \\  / C—COOH
          N—C2H5
           \Cl
```

gerechneten überein.

I. 0·2188 *g* Substanz gaben 0·0596 *g* Platin.
II. 0·2766 *g* Substanz gaben 0·2780 *g* Kohlensäure und 0·0702 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| C .......... | 27·12 | 27·41 |
| H .......... | 2·81 | 2·82 |
| Pt.......... | 27·31 | 27·24 |

Das Betaïn spaltet beim andauernden Erhitzen auf dem Wasserbade Kohlensäure ab und geht im Sinne der Gleichung:

```
        CH                           CH
  CH //   \ CH                 CH //   \ CH
             |       +H2O =       |            +CO2
  CH \\   / C—CO               CH \\   / CH
                \                      
  C2H5—N ————————O             C2H5—N—OH
```

in das quaternäre Äthylpyridyliumhydroxyd über.

Letzteres habe ich auch, neben wenig Betaïn erhalten, als ich nach der Hantzsch'schen Methode Jodäthyl auf picolin-

saures Kali einwirken liess und die Digestion bei Wasserbadtemperatur mehrere Stunden lang andauerte.

Die Identification der quaternären Base erfolgte durch die weiter unten beschriebenen charakteristischen Quecksilber- und Platindoppelverbindungen des salzsauren Salzes.

Zur weiteren Charakterisirung des Esters wurde derselbe in das

**Picolinsäureamid**

übergeführt. Zu diesem Ende wurde derselbe mit alkoholischem Ammoniak (bei 0° gesättigte Lösung) durch sechs Stunden auf 105—110° erhitzt. Es ist von Vortheil, einen etwa 20%igen Überschuss der Ammoniaklösung anzuwenden.

Nach dem Verjagen des Alkohols hinterblieb ein fast farbloser Syrup von intensiv acetamidartigem Geruche, der schon nach kurzer Zeit zu einer strahlig krystallisirenden Masse erstarrte. Die geringe Menge Mutterlauge, welche dieselbe enthielt, wurde durch Absaugen entfernt. Dieselbe lieferte bei nochmaligem Behandeln mit Ammoniak noch geringe Mengen des Amides. Die Rohausscheidung wurde zur weiteren Reinigung aus Äther und dann aus Benzol umkrystallisirt. Dadurch steigt der Schmelzpunkt von 95 auf 103·5° C. und die Substanz verliert vollständig ihren widerwärtigen Geruch.

Das so gereinigte Amid bildet geschmack- und geruchlose, harte, farblose Nadeln. Grosse, wohlausgebildete, lebhaft glänzende Krystalle kann man erhalten, wenn eine Lösung der Substanz in viel Äther sehr langsam über Öl abdunsten gelassen wird. Herr A. Stengel hatte die Liebenswürdigkeit, auch diese Krystalle einer Untersuchung zu unterziehen und theilt hierüber Folgendes mit:

»Krystallsystem: monoclin;

Axenverhältniss: $a:b:c = 1 \cdot 5588 : 1 \cdot 3423 : 1$.

$\sphericalangle\, abc = 101° 10'$.

Die untersuchten Krystalle, an denen die Flächen $\infty P \infty$, $0P$, $\infty P$, $P \infty$ beobachtet wurden, sind theils tafelförmig nach $0P$, theils leistenförmig nach $\infty P \infty$ ausgebildet.

Die wichtigsten Winkelwerthe sind:

$$\infty P \infty : \infty P = 131° 1$$
$$\infty P : 0P = 97° 1$$

Die Analysen ergaben die der Formel $C_5H_4NCONH_2$ entsprechenden Werthe.

I. 0·2018 *g* Substanz gaben 0·4378 *g* Kohlensäure und 0·0881 *g* Wasser.
II. 0·1980 *g* Substanz lieferten bei 15° C. und 740 *b* 39·5 *cm*³ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| C .......... | 59·00 | 59·20 |
| H .......... | 4·92 | 4·85 |
| N .......... | 22·95 | 22·72 |

Der Schmelzpunkt des Amids liegt bei 103·5° C. (uncorr.). Bei vorsichtigem Erhitzen ist dasselbe sublimirbar, destillirt unzersetzt und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Es ist in Benzol, Alkohol, Äther und Wasser leicht löslich, in Ligroin dagegen fast unlöslich.

Das Picolinsäureamid ist ein sehr reactionsfähiger Körper und beansprucht ein grosses Interesse deshalb, weil man daraus in ziemlich einfacher Weise zum α-Amidopyridin gelangen kann, einem Producte, das erst in jüngster Zeit von Marckwald[1] aus der α'-Chlornicotinsäure durch Amidiren und Destillation der gebildeten Amidonicotinsäure mit Kalk zuerst dargestellt wurde.

### α-Amidopyridin.

Die Darstellung dieses Körpers gelingt leicht, wenn man das Picolinsäureamid in ähnlicher Weise behandelt wie es Hofmann[2] bei den Säureamiden der Fettreihe angegeben hat.

Am zweckmässigsten erweist sich folgender Modus. Mit einer Lösung von 10 *g* Brom in einem Liter 3·5%iger wässeriger Kalilauge wird das in einem Kolben befindliche feingepulverte Picolinsäureamid (5 *g*) solange unter Umschwenken übergegossen, bis sich letzteres vollständig gelöst hat. (Dazu werden circa 800 *cm*³ der Bromsolution verbraucht.) Die gelbliche Lösung wird nun aufs Wasserbad gebracht und unter stetem Umschütteln solange Bromlösung in kleinen Mengen

17, 1407.

zugesetzt, bis Rothfärbung eintritt. Man erhitzt nun weiter, bis sich die Flüssigkeit wieder entfärbt hat, filtrirt eventuell und versetzt die noch heisse Lösung mit Essigsäure, bis dieselbe schwach saure Reaction zeigt. Nach dem Erkalten schüttelt man mit Äther aus. Hiedurch wird der Flüssigkeit eine minimale Menge einer in gelblichen Nadeln krystallisirenden Substanz entzogen. Dieselbe ist in allen Lösungsmitteln sehr leicht, nur in Ligroin etwas schwerer löslich und schmilzt bei etwa 92° C. Diesen als Nebenproduct auftretenden Körper, der bromfrei und unzersetzt flüchtig ist, konnte ich indessen vorderhand noch nicht näher untersuchen, da die verfügbare Menge nicht einmal für eine Analyse ausreichte. Wenn der Äther der sauren Flüssigkeit nichts mehr entzieht, wird dieselbe mit kohlensaurem Kali stark alkalisch gemacht und sehr oft mit Äther extrahirt. Nach dem Verjagen des letzteren hinterbleibt ein farbloser Syrup, der sehr bald krystallinisch erstarrt. Derselbe wird über Schwefelsäure getrocknet und destillirt. Bei 199 bis 200° C. (uncorr.) geht fast Alles über. Das erstarrte Destillat wird abgspresst, um eine geringe Menge einer öligen Verunreinigung zu entfernen, in Benzol gelöst und mit Ligroin bis zur beginnenden Trübung versetzt. Alsbald beginnt die Ausscheidung von feinen, dünnen, fettig glänzenden, prächtigen Blättchen, die, sobald eine Vermehrung derselben nicht mehr eintrat, rasch abgesaugt und über Schwefelsäure und Öl getrocknet wurden.

Die reine Substanz zeigt den Schmelzpunkt 56° C. (uncorr.) und ist beim vorsichtigen Erhitzen auch sublimirbar. In der Wärme verbreitet sie einen entschiedenen Pyridingeruch. Mit Chloroform und alkoholischer Kalilauge erhitzt, erzeugt sie den widerwärtigen Geruch der Isonitrile.

Diese Eigenschaften zeigen die Identität meiner Substanz mit dem Marckwald'schen α-Amidopyridin, welches nach seinen Angaben den Schmelzpunkt 56° C. zeigt und be[illegible] siedet. Die folgenden Analysen sind ein weite[illegible] die Identität beider Substanzen. Ich habe die [illegible] im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete [illegible] geführt und erhielt mit der Formel $C_5H_6N_2$ v[illegible] stimmende Werthe.

I. 0·3382 *g* Substanz gaben 0·7942 *g* Kohlensäure und 0·1954 *g* Wasser.
II. 0·1287 *g* Substanz gaben bei 13·2° C. und 738·9 *b* 34·2 $cm^3$ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

| | Berechnet | Gefunden I | Gefunden II |
|---|---|---|---|
| C .......... | 63·83 | 64·09 | — |
| H .......... | 6·38 | 6·42 | — |
| N .......... | 29·80 | — | 30·21 |

Zur näheren Charakterisirung der Substanz habe ich ihr salzsaures und ihr Platindoppelsalz dargestellt. Das

Salzsaure Salz bildet hübsche, farblose, anscheinend prismatische Krystalltafeln, die schon an der Luft zerfliessen. Die Lösung der salzsauren Verbindung sowohl, wie auch das freie α-Amidopyridin geben weder mit Eisenchlorid, noch mit Ferrosulfat eine Färbung.

Chloroplatinat des α-Amidopyridins. Dasselbe bildet aus Wasser, in dem es schwer löslich ist, matte gelbrothe Krystalle, die ein Molekül Wasser enthalten, welches sich schon bei längerem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure verflüchtigt. In lebhaft glänzenden, wohl ausgebildeten, kleinen Krystallen vom Schmelzpunkte 227—228° C. (uncorr.) lässt sich die Doppelverbindung erhalten, wenn man eine Lösung derselben in concentrirter Salzäure allmälig verdunsten lässt.

Über das krystallographische Verhalten der auf diese Art gewonnenen Nadeln theilt Herr A. Stengel Folgendes mit:

»Krystallsystem: triclin;

Axenverhältniss: $a:b:c = 1\cdot1735:0\cdot6572:1$.

$$\sphericalangle bac = 95°30'$$
$$\sphericalangle abc = 94°30'$$
$$\sphericalangle bca = 110°30'.$$

Die Krystalle, an denen die Flächen $0P$, $\infty P$, $\breve{P}\infty$, $\infty\breve{P}\infty$ auftreten, sind leisten- oder säulenförmig mit vorherrschendem $0P$ ausgebildet.

Die wichtigsten Winkel sind:

$$\infty\breve{P}\infty : 0P = 92°46'$$
$$\infty P : 0P = 95°59'$$
$$0P : \breve{P}\infty = 118°38'.$$

Die Platten zeigen auf $0P$ eine schiefe Auslöschung.«

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab die interessante Thatsache, dass sich an der Bildung des salzsauren Salzes in der Doppelverbindung nur ein Stickstoffatom betheiligt hatte, wonach das Chloroplatinat die Formel $2(C_5H_6N_2.HCl)+PtCl_4$ besitzt.

I. 0·2251 *g* Substanz gaben 0·0732 *g* Platin.
II. 0·1852 *g* Substanz gaben 0·2658 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| Pt .......... | 32·50 | 32·54 |
| Cl .......... | 35·68 | 35·50 |

Eine Wasserbestimmung der Substanz ergab entsprechend der Formel $2(C_5H_6N_2.HCl)+PtCl_4+H_2O$ den richtigen Werth.

0·2327 *g* lufttrockener Substanz verloren bei 100° C. 0·076 *g* an Gewicht.

In 100 Theilen:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| $H_2O$ ........ | 2·93 | 3·26 |

Die Ausbeute an α-Amidopyridin nach diesem Verfahren ist eine eminente. Ich erhielt z. B. aus 4·5 *g* Picolinsäureamid 3·6 *g* Amidopyridin, was einer Ausbeute von 85·2% entspricht. Berücksichtigt man, dass die Darstellung des Picolinsäureesters in sehr befriedigender Weise ausführbar ist, der Ester aber fast quantitativ sich in das Säureamid überführen lässt, so muss dieser Gewinnungsmethode des α-Amidopyridins unbedingt der Vorzug vor der Markwald'schen eingeräumt werden. Mit Rücksicht darauf, dass der Entdecker sich die Untersuchung der Derivate dieser Substanz vorbehalten hat, habe ich auf dieselbe verzichtet. Die analog aus Nicotinsäure und Isonicotinsäure entstehenden β- und γ-Amidopyridine, deren Darstellung im Gange ist, sollen in Bälde beschrieben werden.

## Verarbeitung von *B*.

Der durch Äther nicht extrahirbare Thei
productes von picolinsaurem und äthylsc
wurde mit Alkohol erschöpft, bis eine Pr

Rückstand mehr hinterliess. Das Lösungsmittel wurde abdestillirt und der Rückstand mit *B*, mit dem er identisch ist, vereinigt. Die syrupartige, dunkelbraun gefärbte Masse wurde nun zur weiteren Reinigung in verdünnter Salzsäure gelöst und mit heissgesättigter Sublimatlösung partiell gefällt. Das erst Ausfallende bildet eine dunkle klebrige Masse, von welcher die nunmehr hellgelb gefärbte Flüssigkeit abgegossen wurde. Bei weiterer Zugabe von Quecksilberchlorid entsteht eine voluminöse Krystallfällung, welche abgesaugt und dann aus Wasser, dem etwas Salzsäure und Thierkohle zugefügt war, umkrystallisirt wurde. Aus der farblosen Lösung scheiden sich bei hinreichender Concentration prächtig glänzende Nadeln ab, die aus siedendem, wenig Salzsäure haltendem, absolutem Alkohol fractionirt krystallisirt wurden.

Das zuerst ausfallende Salz *(C)* bildet feine weisse Nadeln, die bei 111·5° C. schmelzen und ohne Rückstand zu hinterlassen flüchtig sind. Beim Einengen der Lauge erhält man Krystalle, deren Schmelzpunkt zwischen 125—170° liegt, und die beim Erhitzen auf dem Platinbleche schwefelsaures Kali hinterlassen *(D)*.

## Untersuchung von *C*.

Da bei nochmaligem Umkrystallisiren des Salzes *(C)* dasselbe seinen Schmelzpunkt nicht mehr änderte, wurde die bei 100° getrocknete krystallwasserfreie Substanz der Analyse unterworfen.

0·5575 *g* Substanz, im Schnabelrohre mit chlorfreiem Kalk geglüht, gaben 0·2687 *g* Quecksilber und 0·5890 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

Hg ..........48·20
Cl ..........26·13.

Diese Zahlen stimmen mit den für die Formel $C_7H_{10}NCl +$ $HgCl_2$ berechneten überein, welche erfordert:

In 100 Theilen:



| Berechnet | Gefunden |
|---|---|
| 48·27 | 48·20 |
| | 26·13 |

Danach ist die Verbindung als das Quecksilberdoppelsalz des Äthylpyridyliumchlorids anzusprechen. Diese Annahme erweist sich, wie später gezeigt werden wird, als richtig.

Die Entstehung dieser Verbindung aus picolinsaurem und äthylschwefelsaurem Kali kann man sich so erklären, dass als Nebenproduct entstandenes Betaïn sich bei der Reactionstemperatur von 150° C. in der früher angegebenen Weise zersetzt und so Äthylpyridyliumhydroxyd gebildet hat. Dafür spricht auch der Umstand, dass beim Öffnen des Autoclaven, wie Eingangs erwähnt wurde, Kohlensäure unter ziemlich bedeutendem Drucke entwich.

Eine andere Erklärung bietet das Studium der

## Einwirkung von alkylschwefelsaurem Kali auf Pyridin.

Lässt man nämlich reines Pyridin (1 Molekül) auf feingepulvertes methylschwefelsaures Kali (1 Molekül) circa fünf Stunden lang bei 140° einwirken, so ist in der Röhre eine reichliche Menge schwefelsaures Kali abgeschieden und das Ganze zu einer Gallerte erstarrt; im Rohre selbst ist kein Druck. Löst man nun den Inhalt in Alkohol auf, so kann man nach dem Filtriren und Abdunsten des Lösungsmittels einen gelblichen Syrup erhalten, der in Salzsäure gelöst auf Zusatz von Platinchlorid sofort das von Anderson[1] beschriebene Chloroplatinat des Methylpyridyliumchlorids abscheidet. Der Syrup gibt, mit concentrirter Kalilauge erhitzt, den typischen stechenden Geruch der alkylsubstituirten Dihydropyridine. Die Einwirkung von Pyridin auf alkylschwefelsaures Kali dürfte demnach im Sinne folgender Gleichungen erfolgen:

$$1.\ 3KC_2H_5SO_4 + C_5H_5N = C_5H_5N\begin{matrix} / C_2H_5 \\ \backslash KSO_4 \end{matrix} + C_5H_5N\begin{matrix} / C_2H_5 \\ \backslash SO_3-OC_2H_5 \end{matrix} + K_2SO_4;$$

$$2.\ C_5H_5N\begin{matrix} / C_2H_5 \\ \backslash SO_3-OC_2H_5 \end{matrix} + 2KOH = C_5H_5N\begin{matrix} / C_2H_5 \\ \backslash OH \end{matrix} + K_2SO_4 + C_2H_5OH;$$

$$3.\ C_5H_5N\begin{matrix} / C_2H_5 \\ \backslash KSO_4 \end{matrix} + KOH = C_5H_5N\begin{matrix} / C_2H_5 \\ \backslash OH \end{matrix} + K_2SO_4.$$

[1] Ann. Chem., 94, S. 358.

Die Bildung des Äthylpyridyliumhydroxyds bei der Einwirkung von äthylschwefelsaurem auf picolinsaures Kali kann also auch durch Zersetzung eines Theiles der Picolinsäure in Kohlensäure und Pyridin erklärt werden, welch letzteres dann mit dem alkylschwefelsauren Salz reagirt hätte.

Ob nun die Bildung der quaternären Base auf diese Weise oder aus dem Betaïn erfolgt, lässt sich zur Zeit nicht sicher erweisen, wahrscheinlich treten beide Reactionen nebeneinander auf. Klarheit darüber werden Untersuchungen bei der Nicotinsäure, die im Gange sind, bringen.

Dass das beschriebene Quecksilbersalz *(C)* wirklich die angegebene Constitution besitzt, ergibt sich aus folgenden Versuchen. Ich habe zunächst aus dem Quecksilbersalz die freie Pyridyliumbase herzustellen versucht. Zu diesem Ende wurde die durch Schwefelwasserstoff von Quecksilber befreite wässerige Lösung der Substanz eingeengt und durch Schütteln mit Silberoxyd entchlort. Die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit, die ziemlich luftempfindlich ist, wurde bei vermindertem Drucke im Wasserstoffstrome abdestillirt. Beim Trocknen des syrupösen Rückstandes über Schwefelsäure im Vacuum erstarrte derselbe nach einigen Tagen zu äusserst zerfliesslichen Krystallen einer stark alkalisch reagirenden Verbindung, die sich sehr bald verfärbte und zersetzte. Sie gab beim Erhitzen mit Kalilauge den penetranten Geruch, der für die Zersetzungsproducte der quaternären Pyridinbasen charakteristisch ist. Da die freie Base zerfliesslich ist, habe ich aus ihrem zerfliesslichen Chlorhydrat das Goldsalz und das Chloroplatinat, die beide sehr charakteristisch sind, dargestellt.

Das Goldsalz fällt bei Zusatz von Goldchlorid zu einer mässig concentrirten Lösung des Chlorhydrats in Form gelber Nadeln aus, die aus Wasser, in dem sie ziemlich schwer löslich sind, umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 141° C. (uncorr.) zeigten. Eine Goldbestimmung, die allerdings mit einer recht geringen Substanzmenge ausgeführt wurde, bewies die normale Zusammensetzung nach der Formel $C_5H_5NC_2H_5Cl + AuCl_3$.

Das Platinsalz fällt beim Versetzen einer heissen con- des salzsauren Salzes mit Platinchlorid in Blättchen von der Farbe des Kalium-

bichromates aus. Aus Wasser, in dem dieselben nicht leicht löslich sind, umkrystallisirt, bilden sie schöne glänzende Tafeln vom Schmelzpunkt 193° C. (uncorr.), über deren krystallographisches Verhalten Herr A. Stengel mir Folgendes mittheilt:

»Krystallsystem: rhombisch.

Axenverhältniss: $a:b:c = 0\cdot7080:0\cdot7155:1$.

Die Krystalle, an denen die Flächen $0P$, $\infty\breve{P}\infty$, $P$ und $^1/_2P$ beobachtet wurden, sind tafelförmig mit vorherrschendem Pinakoide ausgebildet. Die Schwingungsrichtungen auf $0P$ sind parallel zu den Horizontalaxen.

Die wichtigsten Winkelwerthe sind:

$$0P:P = 116°43'$$
$$'P:P = 102°09'.«$$

Die krystallwasserfreie Substanz wurde bei 110—120° getrocknet und gab auf die Formel $2C_5H_5NC_2H_5Cl+PtCl_4$ stimmende Analysenwerthe.

I. 0·1850 *g* Substanz gaben 0·0580 *g* Platin.
II. 0·2339 *g* Substanz gaben 0·0730 *g* Platin.
III. 0·2666 *g* Substanz gaben 0·0830 *g* Platin.
IV. 0·2310 *g* Substanz gaben 0·3207 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

| | Berechnet | Gefunden | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | I | II | III | IV |
| Pt | 31·18 | 31·33 | 31·21 | 31·12 | — |
| Cl | 34·18 | — | — | — | 34·34 |

Da nun die Eigenschaften des Chloroplatinates des Äthylpyridyliumhydroxyds vom Entdecker desselben[1] nur sehr dürftig beschrieben worden sind, habe ich, um die letzten Zweifel an der Identität meiner und Anderson's Base schwinden zu machen, aus reinem Pyridin und Jodäthyl das Additionsproduct dargestellt, welches nach der Digestion mit Chlorsilber ein Platindoppelsalz lieferte, das durch Schmelzpunkt und krystallographische Eigenschaften sich als mit meiner Verbindung vollkommen identisch erwies.

---

[1] Anderson, Ann. Chem., 94, S. 358.

## Untersuchung von *D*.

Die mit *D* bezeichnete Krystallmasse liefert nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff einen farblosen Syrup, der beim Stehen im Vacuum über Schwefelsäure Krystalle von schwefelsaurem Kali abscheidet. Derselbe wurde mit Ätheralkohol aufgenommen, wodurch das Sulfat abgetrennt wird. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels wurde der verbleibende Syrup mit Platinchlorid versetzt und gab das vorbeschriebene charakteristische Äthylpyridyliumchlorid-Chloroplatinat.

---

Schliesslich will ich noch einiger Versuche erwähnen, die ich ausgeführt habe.

### Darstellung des Pipecolinsäureäthylesters.

Der Picolinsäureäthylester lässt sich in alkoholischer Lösung durch Natrium nach der Ladenburgischen Methode[1] in ein Hydroproduct, also den Pipecolinsäureäthylester überführen. Die Ausbeuten sind indess nicht sehr günstig, und habe ich mich daher vorläufig in keine nähere Untersuchung eingelassen. Es wurde in folgender Weise vorgegangen.

5 *g* Ester wurden in 300 $cm^3$ absoluten Alkohols gelöst und ziemlich rasch etwas mehr als die theoretische Menge bandförmigen Natriums eingetragen. Die Flüssigkeit färbte sich dabei erst grünlich, dann gelb. Nachdem alles Natrium gelöst war, wurde Kohlensäure bis zur neutralen Reaction eingeleitet. Das Filtrat wurde zur Trockne eingedampft und der teigartige Rückstand mit Äther extrahirt. Nach dem Filtriren von ungelöstem picolinsaurem Natron wurde der Extract von Äther befreit. Es verblieb eine syrupöse Masse von intensivem Geruche, welche specifisch leichter ist als Wasser, mit dem sie sich nicht mischt. Dieselbe erstarrte über Schwefelsäure zu zerfliesslichen Krystallen, die mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt ein in Wasser leicht, in Alkohol unlösliches Chloroplatinat bildeten, das bei etwa 110—112° C. schmilzt und wohl als die Platindoppelverbindung des Pipecolinsäureäthylesters anzusprechen ist.

---

[1] Ann., 247, 51, u. 80.

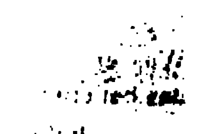
### Darstellung des Picolinsäuremethylesters.

Die Einwirkung von methylschwefelsaurem auf picolinsaures Kali vollzieht sich, wie zu erwarten war, im selben Sinne, wie die des äthylschwefelsauren Kalis, nur darf beim Erhitzen die Temperatur von 110—120° nicht überschritten werden. Die Gewinnung des Methylesters nimmt man in der beschriebenen Weise vor und erhält so ein schwach gelb gefärbtes Öl vom Siedepunkte 225—227° C. (uncorr.), das unzersetzt flüchtig ist und einen unangenehmen Geruch besitzt. Dasselbe liefert selbstverständlich mit alkoholischem Ammoniak das Säureamid vom Schmelzpunkte 103—104° C. (uncorr.). Neben dem Methylester entsteht in geringer Menge die entsprechende quaternäre Base, deren Quecksilberdoppelsalz bei etwa 158° C. schmilzt.

Endlich will ich noch bemerken, dass die Ester der Picolinsäure auch entstehen, wenn das Kalisalz derselben mit alkylschwefelsaurem Kali der trockenen Destillation unterworfen wird. Die Ausbeuten sind aber dabei nicht sehr befriedigend, weil ein Theil der Picolinsäure bei dieser pyrogenen Reaction total zerstört wird.

---

Schliesslich erfülle ich eine angenehme Pflicht, indem ich Herrn Prof. H. Weidel, unter dessen Ägyde diese Arbeit entstanden ist, für seine stete freundliche Unterstützung meinen wärmsten Dank ausspreche.



# Das Margarin, seine Verdaulichkeit und sein Nährwerth im Vergleich zur reinen Naturbutter

von

Dr. **Adolf Jolles** in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Februar 1894.)

Das Verdienst, aus thierischem Fett ein Surrogat der Naturbutter zuerst hergestellt zu haben, gebührt bekanntlich dem Franzosen Mege-Mouries, welcher von Napoleon III. aus socialökonomischen Gründen mit der Aufgabe betraut wurde, ein billiges Ersatzmittel der kostspieligen Naturbutter zu finden. Nachdem er durch Versuche seine Annahme bestätigt fand, dass das Milchfett seine Entstehung vornehmlich den im Thierkörper vorgebildet gewesenen Fetten verdanke, gelang es ihm thatsächlich, aus dem Thierfette durch künstliche Absonderung des festen Stearins, sowie eines Hauptttheiles des Palmitins von dem flüssigbleibenden Oleïn in diesem ein Product zu erhalten, welches in seinen wesentlichsten Eigenschaften mit der Fettsubstanz der Kuhbutter übereinstimmte.

Gestützt auf diese Versuche gab er ein Verfahren zur fabriksmässigen Herstellung des Margarins, respective der Kunstbutter an, welches sich nach mannigfachen Verbesserungen auch in anderen Ländern, wie Österreich, Deutschland, Holland, Nord-Amerika Eingang verschaffte.

Bei der hohen Bedeutung, welche das Margarin gegenwärtig als Nahrungsmittel besitzt, erschien es von Interesse, die Frage der Verdaulichkeit und des relativen Nährwerthes des reinen Margarins einer möglichst exacten Untersuchung zu unterziehen.

Leider finden wir über diese in **hygienischer** und **ernährungsphysiologischer** Beziehung so wichtigen Frage nur spärliche Angaben in der Literatur.

Eine Commission der medicinischen Akademie in Paris, welche sich über Auftrag des französischen Ministeriums des Inneren mit dieser Frage im Jahre 1880 beschäftigte, erklärte das Margarin als der Butter nicht gleichwerthig. Nach der Ansicht der Akademie werde das Margarin infolge seines grösseren Fettsäuregehaltes und infolge der Schwierigkeit der Umwandlung zu einer Emulsion im Darme nur unvollkommen resorbirt. Leider finden wir über die Producte, mit welchen die erwähnte Commission ihre Versuche durchgeführt, keine nähere Angabe und kennen die Arbeiten nicht, durch welche die Commission zu dem eben erwähnten Schlusse gelangte.

Wie wir schon bemerkten, spielt die Qualität des Materials eine wesentliche Rolle in der Margarinerzeugung, und es ist nicht ausgeschlossen, dass das Versuchsproduct der Commission noch verhältnissmässig reich an Stearin- und Palmitinsäure war, worauf möglicherweise das obige Gutachten zurückzuführen wäre.

Die angeblich schwierige Emulsion des Margarins im Darme konnten wir nicht constatiren, vielmehr haben wir bei einem zu Vergleichszwecken vorgenommenen künstlichen Versuche mit sogenanntem »Primissima-Margarin« und Naturbutter unter dem Mikroskope die gleiche Emulsionsbildung beobachtet.

In dem umfassenden technischen Gutachten, welches dem deutschen Reichstage zu dem Gesetzentwurf, betreffend den Verkehr mit Kunstbutter, vorgelegt wurde, wird ausgeführt, dass das Margarin, respective die Kunstbutter hinsichtlich ihres Nährwerthes hinter der reinen Naturbutter nicht wesentlich zurückstehe, aber als etwas schwer verdaulich qualificirt werde. Diese gutachtliche Äusserung stützt sich auf keine in der Publication angeführten wissenschaftlichen Experimente.

**Sell**[1] gelangt zu dem Ergebnisse, »**dass die aus dem Fett gesunder Thiere dargestellte Kunstbutter, abge-**

---

1 »Über Kunstbutter. — Ihre sanitäre Beurtheilung und die ihrer Unterscheidung von Milchbutter.« (Arbeiten aus dem kaiserl. G. amte, I. Band, 481—545.)

sehen von einer etwas geringeren Verdaulichkeit im Vergleich zur Milchbutter im Allgemeinen keine Veranlassung zu der Annahme gibt, dass sie auf die menschliche Gesundheit nachtheilig einwirken könne«.

Nach Prof. Uffelmann[1] ist das Margarin, respective die Kunstbutter »beinahe ebenso verdaulich (96%) wie Naturbutter«. Leider erfahren wir auch hier nicht, wie Uffelmann zu dem Resultate 96% gelangt ist.

Prof. Flügge sagt in seinem ausgezeichneten Werke: »Grundriss der Hygiene« (Verlag von Veit & Comp., 1889, S. 294) kurz und bündig: »In Bezug auf die Ausnützung und die Bedeutung als Fettnahrung ist die Kunstbutter der Naturbutter gleichwerthig«.

A. Mayer[2] hat die Frage der Verdauung durch Ernährungsversuche zu lösen sich bemüht. Demzufolge wurden von zwei Personen beim täglichen Genusse von 62—70 *g* Butter die Milchbutter bis auf 2%, die Kunstbutter bis auf 4%, also nur wenig schlechter verdaut.

Nach Mayer ist in Übereinstimmung mit den vorstehenden Angaben »die Milchbutter leichter zu verdauen als Kunstbutter«.

Auch von Mayer erfahren wir nicht, welche Qualität das zu seinen Versuchen verwendete Margarin besass, aber abgesehen hievon scheint es uns, dass eine so minimale Differenz wie 2%, die ohne Bedenken als ein möglicher Versuchsfehler hingestellt werden könnte, kaum zu der obigen Behauptung berechtigt.

Herder empfiehlt in der »Milch-Zeitung« (1887, XVI, 360) die Verwendung des reinen, nicht zu Kunstbutterzwecken verarbeiteten Margarins zu Küchenzwecken auf Grund jahrelangen Gebrauches im eigenen Haushalte.

Wie also aus diesen, in der uns zur Verfügung gestandenen Literatur entnommenen Angaben hervorgeht, kann die Frage der Verdaulichkeit und des relativen Nährwerthes des reinen

---

[1] »Handbuch der Hygiene« von Prof. Uffelmann. (Verlag von Urban und Schwarzenberg, 1890, S. 206.)

[2] »Landwirthschaftliche Versuchsstation«, 29, S. 215.

Margarins nach den Anforderungen der exakten Wissenschaft keineswegs als abgeschlossen betrachtet werden.

Diese Thatsache veranlasste uns, den Gegenstand einer neuerlichen möglichst exakten Untersuchung zu unterziehen, wobei wir, was ich hervorhebe, stets bedacht waren, nur reines Material zu verfüttern und unter möglichst gleichen Verhältnissen den Versuch durchzuführen.

Wir haben zur Feststellung des physiologischen Nährwerthes von Margarin gegenüber Kuhbutter einen längeren Fütterungsversuch mit einem Hunde angestellt.

Der Hund schien uns das geeignetste Versuchsthier, weil wir bei dem Hunde nicht mit den nervösen Zuständen zu rechnen brauchen, wie sie bei derartigen Versuchen an Menschen in mehr oder minder hohem Grade aufzutreten pflegen, weil ferner bei Fütterungsversuchen beim Menschen die Nahrung nicht in ebenso gleichmässiger Weise in Anwendung gebracht werden kann, wie bei Versuchen am Thiere, und endlich, weil bei dem Hunde der Ernährungs-, respective Verdauungsvorgang sich ähnlich wie bei dem Menschen abspielt.

Allerdings waren wir uns bewusst, dass bei einem so kleinen Versuchsthiere wie das unsere war, entsprechend den relativ geringeren Einnahmen und Ausgaben an Nährstoffen auch die etwaigen geringen Versuchsfehler bei den Resultaten schwer ins Gewicht fallen würden.

Wir waren daher um so mehr bemüht, die Fehlerquellen auf ein Minimum zu reduciren.

Das Thier war derart abgerichtet, dass es die Secrete und Excrete in eine bestimmte Schale entleerte und war während der Mahlzeit in einem Käfig eingesperrt, welcher durch seine Construction sämmtliche Secrete und Excrete aufzufangen gestattete.

Überdies war Vorsorge getroffen, dass das Thier sich während des Tages unter Aufsicht im Zimmer frei bewegen konnte, und wurden überhaupt alle jene Vorsichtsmassregeln eingehalten, welche bei derartigen Versuchen zu beachten sind.

Was nun die Behandlung des Hundes während des Versuches betrifft, so wurde derselbe täglich um $^1/_2$9 Uhr Morgens gewogen, dann harnen gelassen und hierauf wieder gewogen.

Dadurch wollten wir als eine weitere Controle erfahren, ob das Lebendgewicht vor und nach dem Harnen mit dem Harngewicht übereinstimmt. Selbstverständlich wurde an solchen Tagen, wo der Hund Koth abgab, auch der Koth berücksichtigt.

Die täglich aufgefangene Harnmenge wurde auf 17·5° C. abgekühlt, gewogen und unmittelbar darauf mittelst eines Urometers das specifische Gewicht festgestellt.

Ein Fünftel der täglichen Harnmenge wurde zur Bestimmung der Trockensubstanz auf dem Wasserbade zur Gewichtsconstanz eingedampft.

Für die Aschenbestimmung wurde der obige Abdampfrückstand in bei Harnen üblicher Weise verascht.

Die Stickstoffbestimmung wurde nach Kjeldahl vorgenommen, und zwar täglich zwei Stickstoffbestimmungen ausgeführt.

Trat überhaupt eine Differenz in diesen zwei Bestimmungen ein, dann wurde noch eine Controlbestimmung durchgeführt. Des weiteren wurde täglich ein Zehntel des Gesammtvolumens des Harnes zum Zwecke weiterer Untersuchungen, auf die wir noch im Laufe der Arbeit zurückkommen werden, eingedampft.

Was den Koth betrifft, so wurde derselbe nach dem Absetzen sorgfältig gesammelt und gewogen, dann bei circa 100° C. bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und abermals gewogen.

Der getrocknete Koth wurde gesammelt.

Der Gesammtkoth einer jeden Periode wurde fein vermahlen, gesiebt und gut durchgemischt. Leider waren stets im Kothe kleine Härchen enthalten, welche nach Möglichkeit entfernt wurden.

Zur N- und Fettbestimmung haben wir entsprechende sorgfältig entnommene Durchschnittsproben verwendet.

Die Fettbestimmungen geschahen in allen Fällen im Soxhlet'schen Apparate durch Extraction mit wasserfreiem Äther.

Über die weiteren Methoden, welche im Laufe der Arbeit in Anwendung kamen, berichten wir an den betreffenden Stellen.

Anlangend die eigentliche Fütterung, haben wir zunächst die ganze Fütterungsdauer in vier Perioden eingetheilt, wobei in den Perioden I und III Naturbutter und in den Perioden II und IV Margarin zur Verfütterung gelangte.

Ferner haben wir in den Perioden I und II Fett und weniger Kohlehydrate, in den Perioden III und IV weniger Fett und mehr Kohlehydrate verfüttert, um zu ersehen, wie bei vermehrter oder verminderter Anwesenheit der fett- und eiweisssparenden Kohlehydrate sich die Ausnützung der beiden Fette verhalte.

Wir wählten ferner auch längere Perioden von mindestens acht Tagen Dauer und verfolgten damit den Zweck, durch die Länge der Perioden die Fehlerquellen zu verringern, welche durch die verhältnissmässig geringe Einfuhr und also auch Ausfuhr von Nährstoffen hervorgerufen werden können.

Das dem Versuchsthiere gereichte Futter bestand aus Fett, Kohlehydraten, Eiweisstoffen und Salzen.

Das Fett war bei den Perioden I und III reine Kuhbutter, bei den Perioden II und IV reines Margarin.

Als Kohlehydrate gelangten Weizenmehl 000 und Raffinadezucker in Verwendung, und als Eiweissstoffe wählten wir statt Fleischmehl Aleuron, ein durch Dr. Hundhausen in Hamm aus Weizenkleber hergestelltes eiweissreiches Präparat.

Zu der Verwendung von Aleuron statt Fleisch als Grundfutter veranlasste uns eine Arbeit von Dr. Kornauth, »Über Fütterungsversuche mit Aleuronat«,[1] in der Verfasser zu dem Ergebnisse gelangte, dass das Aleuron in hohem Grade verdaulich und total unveränderlich sei.

Auch Prof. Gruber schliesst aus seinen Versuchen mit Aleuronbrot, dass die Ausnützung des Aleurons als ganz vortrefflich bezeichnet werden muss.

Aus den erwähnten Rohmaterialien, über deren chemische Zusammensetzung wir noch im speciellen Theile unserer Arbeit zurückkommen, haben wir kleine runde Cakes herstellen lassen, die sich durch angenehmen Geruch und Geschmack und — was für uns besonders wichtig war — durch Gleichmässigkeit

[1] Österreichisches landwirthschaftliches Centralblatt, 1892.

und Unveränderlichkeit ausgezeichnet haben. Die in den Perioden I und III verfütterten Cakesmengen wurden unter Butterzusatz, die in den Perioden II und IV unter Margarinzusatz hergestellt. Ausserdem erhielt das Thier pro Tag genau bestimmte Mengen von reiner Naturbutter, respective reinem Margarin. Während der Fütterungsperiode erhielt der Hund täglich um 9 Uhr Morgens die abgewogene Menge der Cakes und des Fettes, sowie ausserdem pro Tag 300 $cm^3$ Wasser.

Der Futterbehälter wurde täglich gereinigt.

Da bei unserem Fütterungsversuche das Fett eine so wichtige Rolle spielte, haben wir naturgemäss sehr hohe Fettmengen zu verfüttern gesucht und es dabei für zweckmässig gehalten, jeden Morgen die Fütterung durch Verabreichen der Fettmengen einzuleiten.

Nachdem der Hund in der Regel Morgens einen grösseren Appetit entwickelte, so hatte er auch das Fett gleich ganz oder zum grössten Theile gefressen und war dann die übrige Zeit auf die Cakes — die ihm in ganz kleinen Stücken verabreicht wurden — angewiesen. Um den Geschmack der Cakes in irgend einer Weise etwas zu ändern, wurden dann und wann die Cakes an einzelnen Stellen sehr fein mit Speck bestrichen, was genügte um die Esslust des Hundes anzuregen. Selbstverständlich konnte durch diesen Vorgang von einer Fetterhöhung nicht die Rede sein. Begreiflicherweise war die andauernde Verabreichung verhältnissmässig grosser Fettmengen dadurch unthunlich, dass der Hund an manchen Tagen die ihm dargereichte Nahrung nicht vollständig fressen wollte. Dadurch wurde es auch unmöglich, während der ersten und zweiten Fütterungsperiode den Hund mit absolut gleichen Mengen von Nährstoffen zu füttern.

Selbstverständlich sind wir aber vor jeder Fütterungsperiode vom Stickstoffgleichgewichte ausgegangen, in welchem dann der Hund bis zum Schlusse verblieb.

Die nachfolgenden Tabellen zeigen, dass die Gewichtsconstanz des Hundes und die minimale Menge von angesetztem N vollkommen im Einklange stehen.

**Analysen der Rohmaterialien.**

Behufs Beschaffung von ganz reinen Rohmaterialien ersuchten wir die Wiener Molkerei um Überlassung von ganz reinen Butterproben, indem wir ausdrücklich hinzufügten, dass die Proben zu wissenschaftlichen Zwecken benöthigt werden. Die uns übermittelten Proben waren sogenannte »Theebutterproben« von sehr angenehmen Geruch und Geschmack und hatten folgende Zusammensetzung:

| | Probe I verfüttert in der ersten Periode | Probe II verfüttert in der zweiten Periode |
|---|---|---|
| Wasser | 10·24% | 10·33% |
| Caseïn | 0·63 | 0·60 |
| Milchzucker | 0·54 | 0·52 |
| Salze | 0·34 | 0·31 |
| Fett (Differenz) | 88·25 | 88·24 |
| Reichert-Meissl'sche Zahl | 28·6 | 28·2 |

Die Zusammensetzung der bei unseren Fütterungsversuchen in Verwendung gelangten Margarinproben, welche wir über Ersuchen von der »Wiener Margarin-Compagnie« zur Verfügung gestellt erhielten, war folgende:

| | Margarin, verfüttert in der Periode II | Margarin, verfüttert in der Periode IV |
|---|---|---|
| Jodzahl | 47 | 47 |
| Schmelzpunkt der Fettsäuren | 42·6° C. | 42·6° C. |
| Erstarrungspunkt der Fettsäuren | 39·5° C. | 39·5° C. |
| Verseifungszahl | 197·5 | 197·5 |

Ausser den erwähnten Fetten dienten als weitere Rohmaterialien Aleuron, Weizenmehl 000, Rohrzucker (Raffinade) und Kochsalz.

**Analyse der Rohmaterialien: Aleuron und Weizenmehl 000.**

Tabelle 1.

| | Wasser % | In der Trockensubstanz % N-mal 6·25 | Rohfett | Rohfaser | Stärke | N-freie und Zucker | Asche | N |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Weizenmehl 000 | 12·44 | 10·92 | 1·10 | 0·20 | 85·56 | 1·74 | 0·48 | 1·74 |
| Aleuronat ...... | 5·93 | 86·00 | 1·31 | 0·06 | 6·06 | 5·70 | 0·87 | 13·76 |

Aus den angegebenen Rohmaterialien wurden die Cakes I, II, III und IV für die vier Perioden hergestellt, und zwar vom Bäcker Herrn L. Schmidt in Wien, der die Cakes unter sorgfältigster Einhaltung aller ihm angegebenen Vorschriften in vorzüglichster Weise gebacken hatte.

Die für jede Periode bestimmten Cakes wurden nach sorgfältiger Entnahme einer Durchschnittsprobe analysirt und lieferte die Analyse folgendes Resultat:

**Analysen der Cakes für die Perioden.**

Tabelle 2.

| | Wasser | In der Trockensubstanz Roh-protein | Fett | Faser | N-freie und Zucker | Stärke | Asche | Stick-stoff |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I ....... | 4·00 | 34·50 | 19·80 | 0·06 | 42·72 | — | 2·92 | 5·52 |
| II ....... | 4·80 | 31·50 | 23·10 | 0·05 | 42·33 | — | 3·02 | 5·04 |
| III ....... | 7 35 | 21·25 | 12·68 | 0·05 | 64 02 | — | 2·00 | 3·40 |
| IV ....... | 6·83 | 21·75 | 14·29 | 0·07 | 61·91 | — | 1·98 | 3·48 |

Die Mengen an Cakes und Fett, die der Hund pro Tag während jeder der vier Perioden verzehrte, stellen sich, wie folgt:

**Gesammtmenge der täglich verabreichten Nährstoffe.**

Tabelle 3.

| Periode | Futter | Wasser | Trockensubstanz | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Rohprotein | Fett | Faser | Zucker | Stärke und N-freie | Asche | Organische Substanzen |
| I | Cakes ....... | — | 26 04 | 14·96 | 0 04 | — | 32·31 | 2·20 | 75·55 |
| | Tafelbutter ... | — | 0·18 | 37·16 | — | 0·22 | — | 0·14 | 37·70 |
| | Im Ganzen ... | — | 26·22 | 52·12 | 0·04 | 0·22 | 32·31 | 2·34 | 113·25 |
| II | Cakes ....... | — | 17·92 | 13·14 | 0.03 | — | 24·07 | 1 72 | 56 88 |
| | Margarine.... | — | — | 29·00 | — | — | — | — | 29·00 |
| | Im Ganzen ... | — | 17·92 | 42·14 | 0 03 | — | 24·07 | 1·72 | 85·88 |
| III | Cakes ....... | — | 16·31 | 11·48 | 0·03 | — | 47·43 | 1·53 | 76·78 |
| | Tafelbutter... | — | 0·12 | 25·36 | — | 0·15 | — | 0·09 | 25·72 |
| | Im Ganzen ... | — | 16·43 | 36·84 | 0·03 | 0·15 | 47·43 | 1·62 | 102·50 |
| IV | Cakes ....... | — | 16·53 | 10·86 | 0·05 | — | 41·87 | 1·50 | 70·81 |
| | Margarine... | — | — | 26·50 | — | — | — | — | 26·50 |
| | Im Ganzen ... | — | 16·53 | 37·36 | 0·05 | — | 41·87 | 1·50 | 97·31 |

Aus dieser Tabelle geht zunächst hervor, dass in den Perioden III und IV der Hund fast gleiche Mengen an Nährstoffen verzehrte. Hingegen ist in den Perioden I und II in Bezug auf die verabreichten Nährstoffe eine Differenz zu verzeichnen, die darauf zurückzuführen ist, dass der Hund die anfänglich verabreichte Futterration wegen des unverhältnissmässig hohen Fettgehaltes auf die Dauer nicht vertrug.

Selbstverständlich gingen wir bei allen Perioden, also auch bei der zweiten Periode, vom N-Gleichgewichte aus, und die nachfolgende Tabelle über die mittleren Zahlen für Lebendgewicht, Harn und Koth pro Tag zeigt, dass die minimalen Mengen von angesetztem Stickstoff mit der Gewichtsconstanz des Hundes in allen Perioden im vollsten Einklange stehen.

**Mittlere Zahlen für Lebendgewicht, Harn und Koth pro Tag.**

Tabelle 4.

| Periode | Dauer in Tagen | Lebend- | Harn- | Specifisches Gewicht des Harnes | Frischer | Trockener | Wasser im Koth | Vom Stickstoff sind im Futter | im Harn | im Koth | angesetzt | abgegeben |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Gewicht | | | Koth | | | | | | | |
| | | Gramme | | | Gramme | | | | | | | |
| I | 10 | 5992 | 146·5 | 1·033 | 18·0 | 7·50 | 58·8 | 4·21 | 3·88 | 0·27 | 0·06 | — |
| II | 8 | 5966 | 112·5 | 1·035 | 15·5 | 6·85 | 42·7 | 2·86 | 2·56 | 0·29 | 0·01 | — |
| III | 8 | 5961 | 104·0 | 1·035 | 14·0 | 6·30 | 41·5 | 2·64 | 2·11 | 0·46 | 0·07 | — |
| IV | 8 | 5930 | 99·1 | 1·037 | 13·3 | 5·96 | 49·1 | 2·62 | 2·11 | 0·40 | 0·01 | — |

Die Tabellen erweisen ferner, dass bei jeder Periode von dem verabreichten Stickstoff nur ein sehr geringer Theil angesetzt wurde.

Diese Zahlen sind so minimal, dass wir sie keineswegs als Beweis für einen geringen Eiweissansatz verwerthen wollen, vielmehr sind sie für uns nur beweisend, dass im Anbeginn jeder Fütterungsperiode vom N-Gleichgewichte ausgegangen worden war, und dass der Hund bis zum Schlusse einer jeden Periode auch im Gleichgewichte verblieben ist.

Von grosser Bedeutung war auch die weitere Frage, welche Mengen an Fett in Anbetracht der bedeutenden zur Verfütterung gelangten Fettquantitäten unverdaut mit dem Kothe ausgeschieden wurden.

Zur Beantwortung dieser Frage haben wir die absolute Menge des mit dem Kothe ausgeschiedenen Ätherextractes und dessen Antheil an der Trockensubstanz des Kothes festgestellt.

| Periode | Ätherextract |
|---|---|
| I | 0·79 g |
| II | 0·86 |
| III | 1·05 |
| IV | 1·22 |

Diese Zahlen lehren unter Hinweis auf Tabelle 3, in allen Perioden der bei weitem grösste Theil des verfütt Fettes resorbirt und nur ein sehr geringer Theil mit dem K ausgeschieden wurde, wozu auch noch kommt, dass ja den Stoffwechselproducten ein Theil in Äther löslich ist. geht aus den Thatsachen hervor, dass diesbezüglich zwis den einzelnen Perioden nur unwesentliche Differenzen zu zeichnen sind. (Wenn man überhaupt auf Grund der erhalt Daten von einer Differenz sprechen darf, so sei auf die ger Differenz in Bezug auf den Ätherextract bei den Periode und IV gegenüber den Perioden I und II hingewiesen.)

Es liegt die Möglichkeit nahe, dass die in den Periode und IV erhöhte Verfütterung von Kohlehydraten, wel bekanntlich eine ähnliche Rolle wie dem Fette bei der Ernäh zugeschrieben wird, zu der etwas geringeren Fettresorptio diesen Perioden beigetragen habe.

Das mit dem Kothe abgegangene Fett haben wir w untersucht, um festzustellen, ob dasselbe unverändertes, vom Körper nicht resorbirtes Fett darstellt, oder ob dieses aus Substanzen, welche durch im Körper hervorgerufene setzungen entstanden sind, oder aus Gemischen beider bes

Zu diesem Zwecke haben wir das Ätherextract auf Gehalt an freien Fettsäuren, Neutralfett und Cholesterin den Methoden, wie sie von Prof. Dr. Benedikt in se Werke: »Analyse der Fette und Wachsarten«, II. Auf angegeben ist, untersucht.

In 100 Theilen Ätherextract waren enthalten:

| Periode | Freie Fettsäuren | Neutrales Fett | Cholesterin |
|---|---|---|---|
| I | 56·96% | 37·97% | 5·07% |
| II | 55·81 | 38·37 | 5·92 |
| III | 54·28 | 49·00 | 5·72 |
| IV | 54·91 | 41·80 | 3·29 |

und berechnet auf:

**Gramm pro Tag.**

| Periode | Freie Fettsäuren | Neutrales Fett | Cholesterin |
|---|---|---|---|
| I | 0·45 | 0·30 | 0·04 |
| II | 5·48 | 0·33 | 0·03 |
| III | 0·57 | 0·42 | 0·06 |
| IV | 0·67 | 0·51 | 0·04 |

Aus diesen Tabellen geht hervor, dass die geringen Fettmengen, welche mit dem Kothe abgingen, zum grössten Theil in einer durch den Verdauungsprocess entstandenen Form zur Ausscheidung gelangt sind (freie Fettsäuren, Cholesterin) und mit ganz geringen Theilen unverändert den Verdauungstract passirte (Neutralfett).

Von Belang ist, dass der Gehalt an Neutralfett, ebenso wie der Gehalt an freien Fettsäuren und Cholesterin in sämmtlichen Perioden nahezu constant blieb.

Was nun die stickstoffhaltigen Bestandtheile des Kothes betrifft, so haben wir dieselben zunächst nach der Methode von Stutzer in Proteïn- und Nichtproteïnverbindungen zerlegt.

Wir erhielten folgende Resultate:

Pro 100 *g* Stickstoff sind im Kothe enthalten in Formen von:

| Periode | Nichteiweiss-stickstoff | Eiweiss-stickstoff |
|---|---|---|
| I | 23·33 | 76·67 |
| III | 28·96 | 71·04 |
| III | 21·95 | 78·05 |
| IV | 29·62 | 70·38 |

**Im Koth pro Tag in Grammen.**

| Periode | Nichteiweiss-stickstoff | Eiweiss-stickstoff |
|---|---|---|
| I | 0·063 | 0·207 |
| II | 0·084 | 0·206 |
| III | 0·101 | 0·359 |
| IV | 0·117 | 0·278 |

Aus diesen Tabellen geht die interessante Thatsache hervor, dass in den Perioden II und IV, also in den Margarinperioden die Menge des im Kothe wieder als Eiweiss auffindbaren Stickstoffes geringer war, als in den Perioden I und III, was zu Gunsten einer besseren Eiweissausnützung nach dem Genusse des Margarins gedeutet werden könnte. Diese Differenz ist aber unserer Ansicht nach eher auf den Umstand zurückzuführen, dass die geringen Caseïnmengen der Naturbutter infolge der unverhältnissmässig hohen Fettfütterungen nicht jene normale Verdauung gefunden haben, wie es unter normalen Verhältnissen der Fall ist, und dass daher diese Stoffe durch den Magen und Darm unverdaut mit dem Kothe abgingen.

Anderseits ist der Nicht-Eiweissstickstoff in den Perioden I und III etwas niedriger als in den Butterperioden II und IV, was nur darauf zurückgeführt werden kann, dass zur Zeit der Margarinfütterung eine etwas grössere Eiweisszersetzung oder eine etwas grössere Abspaltung von Amidostickstoff vor sich ging.

Beide übrigens unwesentliche Differenzen kommen, unserer Ansicht nach, bei der von uns behandelten Frage der Verdaulichkeit des Margarins im Vergleiche zur Naturbutter nicht weiter in Betracht.

Um zu ersehen, ob der mit dem Kothe abgegangene Eiweissstickstoff im Magensafte und in der Pancreaslösung löslich (verdaulich) sei, haben wir den Eiweissstickstoff der

vier Perioden nach Stutzer in verdauliche und unverdauliche Stickstoffverbindungen geschieden.

Von dem Eiweissstickstoff erwiesen sich in den vier Perioden bei der künstlichen Verdauung:

| | Periode | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | IV | I | II | III | IV |
| | in Grammen | | | | in Percenten | | | |
| Verdaulich. . | 0·083 | 0·096 | 0·132 | 0·145 | 30·93 | 33·25 | 28·81 | 36·78 |
| Unverdaulich | 0·187 | 0·194 | 0·328 | 0·250 | 69·07 | 66·75 | 71·19 | 63·22 |

Wenngleich aus dieser Tabelle einerseits resultirt, dass in allen Perioden der unverdauliche (ausgeschiedene) Eiweissstickstoff den verdaulichen bei weitem übertrifft, so ersieht man doch anderseits, dass in allen vier Perioden noch ein bedeutender Antheil von im Magensaft- und in der Pancreaslösung verdaulichen Eiweissticksoff excernirt wurde. Meissl, ebenso Kornauth und Arche haben in ihren Arbeiten »Über den Stoffwechsel des Schweines« ebenfalls von dem Eiweissstickstoff des Kothes eine verhältnissmässig hohe Verdaulichkeitsziffer gefunden, und Meissl gab einer auch bei unseren Versuchen naheliegenden Vermuthung Raum, dass nur infolge des raschen Durchgehens der Nahrung durch den Magen und Darm unverdautes Eiweiss mit dem Kothe abginge.

Berechnen wir nunmehr auf Grund der angeführten Daten die Verdaulichkeitscoëfficienten, respective die Ausnützung des Futters in den einzelnen Perioden, und zwar einfach in der Weise, dass zwischen Futter und Koth die Differenz gebildet wird, so resultirt folgende Tabelle:

---

1 »Die landwirthschaftlichen Versuchs-Stationen«, Bd. XL, 1892.

**Tabelle über die Ausnützung des Futters.**

| Periode | | Organische Substanz | Rohprotein | Rohfett | Rohfaser | N-freie Stoffe | Asche | Sand |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Gramme | | | | | | |
| I | Nahrung ......... | 112·72 | 26·22 | 52·12 | 0·04 | 32·00 | 2·34 | — |
| | Koth............. | 7·50 | 1·68 | 0·79 | 4·01 | | 0·91 | 0·11 |
| | Verdaut ......... | 105·22 | 24·54 | 51·33 | 28·03 | | 1·43 | — |
| | Procente verdaut... | 93·3 | 93·6 | 98·4 | 87·4 | | 61·1 | — |
| II | Nahrung ......... | 85·88 | 17·92 | 42·14 | 0·03 | 24·07 | 1 72 | — |
| | Koth............. | 6·85 | 1·81 | 0·86 | 3·01 | | 1·09 | 0·08 |
| | Verdaut ......... | 79·03 | 16·11 | 41·28 | 20·09 | | 0·63 | — |
| | Procente verdaut... | 92·00 | 89·9 | 97·9 | 83·3 | | 36·6 | — |
| III | Nahrung ......... | 102·56 | 16·43 | 36·84 | 0·03 | 47·64 | 1·62 | — |
| | Koth............. | 6·30 | 2·87 | 1·05 | 1·43 | | 0·88 | 0·07 |
| | Verdaut .......... | 96·20 | 13·57 | 35·79 | 46·24 | | 0·74 | — |
| | Procente verdaut... | 93·8 | 82·5 | 97·1 | 96·5 | | 45·7 | — |
| IV | Nahrung ......... | 97·31 | 16·53 | 37·36 | 0·05 | 41·87 | 1·50 | — |
| | Koth............. | 5·69 | 2·50 | 1·22 | 0·95 | | 0·94 | 0·08 |
| | Verdaut .......... | 91·62 | 14·03 | 36·14 | 40·97 | | 0·56 | — |
| | Procente verdaut... | 94·1 | 84·8 | 97·3 | 97·7 | | 37·3 | — |

Die Ergebnisse obiger Tabelle zeigen zunächst, dass die Verdaulichkeitsziffer der einzelnen Nährstoffe durchwegs eine hohe und für alle Perioden eine ziemlich gleichartige ist.

Die Anwesenheit von sehr geringen Sandmengen im Kothe, und zwar in allen Perioden, trotzdem das Futter überall sandfrei war, ist eine Erscheinung, die schon vielfach bei Fütterungsversuchen von anderen Forschern constatirt wurde.

Vermuthlich dürfte der Hund beim Herumlaufen im Laboratorium, insbesondere aber im Hofe mit seiner Schnauze den Boden berührt haben, wodurch dann leicht bei der Gewohnheit

des Hundes, seine Schnauze zu belecken, Sandtheilchen verschluckt sein konnten.

Bei unseren Berechnungen haben wir den Sandgehalt gar nicht in Betracht gezogen. Für uns ist besonders die Thatsache wichtig, dass der Verdauungscoëfficient von Rohfett ganz ausserordentlich hoch ist.

Die sehr geringe Differenz zwischen den Perioden III und IV, welche einen höheren Verdauungscoëfficienten für die Margarinperiode liefert, kann man ohne Weiteres vernachlässigen und annehmen, dass die Ausnützung des Fettes in beiden Perioden vollständig gleich war.

Bei den Perioden I und II ist eine geringe Differenz zu Gunsten der Naturbutter zu bezeichnen, die aber ebenfalls in den Grenzen der Versuchsfehler liegt, so dass die erhaltenen Zahlen auch in diesen Perioden für eine gleiche Verdaulichkeit der beiden Fette sprechen.

Wir gelangen somit auf Grund unserer vergleichenden Fütterungsversuche zu dem Ergebnisse, dass unter gleichen Verhältnissen ganz reines Margarin dieselbe Verdaulichkeit und denselben Nährwerth wie ganz reine Naturbutter besitzt.

Als Gesammtresultat ergibt sich, dass, um zu verlässlichen Schlüssen über die Verdaulichkeit und den Nährwerth bei Naturbutter und Margarin zu gelangen, ausschliesslich reine Materialien verwendet werden müssen. Des Weiteren sollen die Perioden nicht kurz gewählt, sondern zum mindesten auf eine Dauer von acht Tagen ausgedehnt und die Versuche unter denselben Cautelen und den natürlichen Lebensverhältnissen des Versuchsthieres angepasst, durchgeführt werden.

Endlich dürfen die täglich zu verfütternden Fettmengen die Grenzen der Verdauungsfähigkeit des Versuchsobjectes nicht überschreiten.

Bei genauer Einhaltung aller dieser Bedingungen gelangt man zu dem Ergebnisse, dass das reine Margarin den gleichen Verdaulichkeitscoëfficienten und gleichen Nährwerth wie reine Naturbutter besitzt.

---

## IX. SITZUNG VOM 5. APRIL 1894.

Der Vorsitzende gibt Nachricht von dem am 17. März l. J. erfolgten Ableben des inländischen correspondirenden Mitgliedes dieser Classe, Herrn Regierungsrath Prof. Dr. Gustav Adolph Weiss in Prag.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Der Secretär legt das erschienene Heft VIII—X (October bis December 1893), Abtheilung I, und das Heft IX—X (November und December 1893), Abtheilung II. a., des 102. Bandes der Sitzungsberichte, ferner das Heft II (Februar 1894) des 15. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Der Magistrat der k. k. Reichshaupt- und Residenzstadt Wien spricht der kaiserl. Akademie den Dank aus für das demselben übermittelte Gutachten über den neuesten Stand der Blitzableiterfrage.

Herr Prof. Dr. V. Hilber in Graz dankt für die ihm zu einer zweiten geologischen Forschungsreise nach Thessalien und Macedonien bewilligte Subvention; desgleichen dankt Herr Custos Dr. Günther Ritter Beck v. Mannagetta für die ihm bewilligte Reisesubvention zur Durchführung seiner botanischen Forschungen im nordwestlichen Theile der Balkanhalbinsel.

**Das c. M.** Herr Regierungsrath Prof. C. Freiherr v. Ettingshausen **übersendet** eine Arbeit aus dem phyto-paläontologi-

## IX. SITZUNG VOM 5. APRIL 1894.

Der Vorsitzende gibt Nachricht von dem am 17. März l. J. erfolgten Ableben des inländischen correspondirenden Mitgliedes dieser Classe, Herrn Regierungsrath Prof. Dr. Gustav Adolph Weiss in Prag.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Der Secretär legt das erschienene Heft VIII—X (October bis December 1893), Abtheilung I, und das Heft IX—X (November und December 1893), Abtheilung II. a., des 102. Bandes der Sitzungsberichte, ferner das Heft II (Februar 1894) des 15. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Der Magistrat der k. k. Reichshaupt- und Residenzstadt Wien spricht der kaiserl. Akademie den Dank aus für das demselben übermittelte Gutachten über den neuesten Stand der Blitzableiterfrage.

Herr Prof. Dr. V. Hilber in Graz dankt für die ihm zu einer zweiten geologischen Forschungsreise nach Thessalien und Macedonien bewilligte Subvention; desgleichen dankt Herr Custos Dr. Günther Ritter Beck v. Mannagetta für die ihm bewilligte Reisesubvention zur Durchführung seiner botanischen Forschungen im nordwestlichen Theile der Balkanhalbinsel.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. C. Freiherr v. Ettingshausen übersendet eine Arbeit aus dem phyto-paläontologi-

schen Institute der k. k. Universität in Graz: »Über atavistische Blattformen des Tulpenbaumes«, von Adolf Noë v. Archenegg.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Das Potential der inneren Kräfte und die Beziehungen zwischen den Deformationen und den Spannungen in elastisch isotropen Körpern bei Berücksichtigung von Gliedern, die bezüglich der Deformationselemente von dritter, beziehungsweise zweiter Ordnung sind« (II. Theil), von Prof. Dr. J. Finger an der k. k. technischen Hochschule in Wien.
2. »Über die Unterkühlung von Flüssigkeiten« (II. Mittheilung), von Prof. Dr. O. Tumlirz an der k. k. Universität in Czernowitz.
3. »Zur Theorie der partiellen Differentialgleichungen erster Ordnung«, von Prof. Em. Czuber an der k. k. technischen Hochschule in Wien.
4. »Über die Integration der partiellen Differentialgleichungen erster Ordnung«, von A. J. Stodolkiewitz, Gymnasialprofessor in Plotzk (Polen).

Ferner legt der Secretär zwei versiegelte Schreiben behufs Wahrung der Priorität vor, und zwar:

1. Von Herrn Franz Müller in Siegenfeld, mit der Aufschrift: »Neuerung an Verkehrsmitteln«;
2. von Prof. Dr. A. Wassmuth in Graz mit der Aufschrift: »Über die Anwendung des Princips des kleinsten Zwanges auf die Elektrodynamik«.

Herr Dr. Alfred Nalepa, Professor am k. k. Staatsgymnasium im IV. Bezirke in Wien, übersendet eine vorläufige Mittheilung: »Eine neue Phytoptiden-Gattung«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine von Herrn Prof. Dr. R. Přibram übersan

chemischen Laboratorium der Universität zu Czernowitz: »Zur Kenntniss des Resacetophenons«, von A. Wechsler.

Ferner überreicht Herr Hofrath Lieben zwei von Herrn Prof. Dr. Guido Goldschmiedt übersendete Arbeiten aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag:

1. »Über einige Derivate der Veratrumsäure und des Veratrols«, von Dr. Wilhelm Heinisch.
2. »Über die trockene Destillation des Kalksalzes der Diäthylprotocatechusäure«, von Dr. Wilhelm Heinisch.

Endlich überreicht Herr Hofrath Lieben eine von dem Director der Versuchsanstalt für Photographie, Herrn J. M. Eder, eingesandte Arbeit des Herrn Eduard Valenta: »Über die Löslichkeit des Chlor-, Brom- und Jodsilbers in verschiedenen anorganischen und organischen Lösungsmitteln«.

Das w. M. Herr Prof. A. Schrauf überreicht eine in seinem Institute ausgeführte Arbeit des Herrn Adolf Stengel: »Über die Krystallform des Tetramethylbrasilin $[C_{16}H_{10}O_5(CH_3)_4]$«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. C. Toldt legt eine Abhandlung vor, betitelt: »Die Formbildung des menschlichen Blinddarmes und die *Valvula coli*«.

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer überreicht eine Mittheilung des Herrn F. Hasenöhrl: »Über das quadratische Reciprocitätsgesetz«.

Herr Dr. Eduard Freiherr v. Haerdtl, Professor an der k. k. Universität zu Innsbruck, überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: »Entdeckung der Ursache der Nichtübereinstimmung zwischen Theorie und Beobach- [illegible] Mondes«.

---

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Adamkiewicz, A., Tafeln zur Orientirung an der Gehir fläche des lebenden Menschen bei chirurgischen tionen und klinischen Vorlesungen. (Mit deutschem zösischem und englischem Text.) Zweite unverä Auflage. Wien, 1894; Folio.

Staggemeier, A., First Part of the General-Maps for th stration of Physical Geography. (Contain five table ked: I—V.) Copenhagen, 1893; Folio.

# Über einige Derivate der Veratrumsäure und des Veratrols

von

**Dr. Wilhelm Heinisch.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

W. Merk[1] erhielt zum ersten Male bei der Einwirkung von starker Salpetersäure auf Veratrumsäure Nitroveratrumsäure in Form von langen gelben Nadeln, deren Natur er durch eine gut stimmende Analyse ausser allen Zweifel stellte. Bezüglich des Schmelzpunktes führt er jedoch an: »Über 100° erhitzt, zersetzt sie sich«, eine Angabe, die sich bei dem Dinitroveratrol in derselben Abhandlung in ähnlicher Form wiederfindet, indem es heisst: »Über 100° erhitzt, schmilzt es und verflüchtigt sich, indem es hiebei zersetzt wird«. Auch die Identität dieses Körpers belegt er durch eine genau stimmende Analyse.

Später nahmen Tiemann und Matsmoto[2] das Studium der Nitroveratrumsäure wieder auf, sagen jedoch nichts über deren Schmelzpunkt, und in einer folgenden Abhandlung von Matsmoto[3] sagt derselbe bloss über den Schmelzpunkt: »Die Nitroveratrumsäure krystallisirt in gelben Nadeln, welche sich bei hoher Temperatur zersetzen«. Ich konnte bei der Wiederholung des Versuches, nach den von den beiden letzteren Autoren angegebenen Darstellungsweisen, Nitroveratrumsäure sowohl, als auch Dinitroveratrol von ganz constantem Schmelzpunkte erhalten.

---

[1] Annalen, 108, 6

[2] Berl. Ber., IX.

[3] Berl. B

5 *g* fein zerriebener Veratrumsäure wurden mit 45 (
Salpetersäure 5—6 Stunden stehen gelassen. Dann wurde
Wasserbade vorsichtig erwärmt, unter steter Achtnahme
den Zeitpunkt, in dem sich Alles löst, um dann mit (
Erwärmen aufzuhören und die Bildung von Mono- und Dini
veratrol möglichst zu vermeiden. Gleich nach stattgefund(
Lösung erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei, der abfil
und mit kaltem Wasser wiederholt von der anhaftenden Salpe
säure gewaschen wurde, worauf durch Digeriren mit verdünn
Ammoniak die darin unlöslichen, nebenher entstehenden nitri
Veratrole abgetrennt wurden. Durch Ansäuern mit Salzsä
wird aus dem Filtrate die Nitroveratrumsäure ausge
Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem weing(
haltigem Wasser wurde deren Schmelzpunkt constant bei
bis 188° gefunden.

Die beim Nitriren der Veratrumsäure gebildeten, in Am
niak unlöslichen Producte wurden durch fractionirte Kryst
sation in zwei Partien getrennt; die eine schmolz constant
91° und ist also Mononitroveratrol, für das Matsm
den Schmelzpunkt zu 95—96° angibt, und die andere schn
constant bei 128°.

Tiemann und Matsmoto[1] haben bereits die N
veratrumsäure mit Zinn und Salzsäure reducirt; es ist ih
auch gelungen, die Zinnchlorürdoppelverbindung der salzsau
Amidosäure analysenrein abzuscheiden, es gelang aber w
die Abscheidung der salzsauren, noch die Darstellung der fr
Amidosäure. Ich habe die Reduction nach der von Limpr
angegebenen Methode ausgeführt. Beim Zugiessen der ber
neten Menge stark salzsaurer Zinnchlorürlösung zu der
zerriebenen und in wenig Wasser suspendirten Nitroverat
säure erwärmt sich der Kolbeninhalt immer mehr, bis plötz
unter starkem Aufschäumen die Reaction eintritt. Aus
Filtrate wurde nach dem Verdünnen mit Wasser das
durch Schwefelwasserstoff vollkommen ausgefällt, dann w
in einer Retorte im Kohlensäurestrom eingedampft und
Kalk im Vacuum stehen gelassen. Die zuerst anschiesser

[1] Berl. Ber., XI, 35.

Krystalle wurden zur Darstellung und Analyse des Platindoppelsalzes benützt, das als krystallinischer gelber Niederschlag vom Schmelzpunkte 208° erhalten werden konnte.

Es ergaben 0·2445 *g* Substanz 0·2422 *g* Kohlensäure 0·0782 *g* Wasser, und 0·068 *g* Platin.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $[C_6H_2(OCH_3)_2NH_2COOH+HCl]_2PtCl_4$ |
|---|---|---|
| C ....... | 27·01 | 24·44 |
| H ....... | 3·55 | 2·98 |
| Pt ....... | 27·81 | 26·80 |

Wie aus dieser Zusammenstellung hervorgeht, stimmen die bei der Analyse gefundenen Zahlen durchaus nicht mit den Procentwerthen des erwarteten Doppelsalzes überein; hingegen entsprechen dieselben der Zusammensetzung des Platindoppelsalzes eines Amidoveratrols:

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $(C_6H_3(OCH_3)_2NH_2+HCl)_2PtCl_4$ |
|---|---|---|
| C ........ | 27·01 | 26·74 |
| H ........ | 3·55 | 3·34 |
| Pt ....... | 27·81 | 27·44 |

Liegt dieses thatsächlich vor, so musste das Chlorhydrat mit Natronlauge zersetzbar sein und das mit Äther Ausschüttelbare wahrscheinlich die freie Base geben.

Dieser Vorgang wurde auch eingeschlagen, und nach wiederholtem Umkrystallisiren wurde der Schmelzpunkt der so in Form von feinen gelben Kryställchen rein erhaltbaren Base zu 80° gefunden.

0·1961 *g* derselben gaben 0·4496 *g* Kohlensäure und 0·1216 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_3NH_2(OCH_3)_2$ |
|---|---|---|
| C ........ | 62·53 | 62·74 |
| H ........ | 6·89 | 7·19 |

Der noch übrige Theil der freien Base wurde nun in wasserfreiem Äther gelöst, mit trockenem Chlorwasserstoff das Chlorhydrat gefällt, vom Äther filtrirt und nach dem Trocknen im Exsiccator analysirt.

0·3147 *g* ergaben 0·2378 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:



| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_3(OCH_3)_2NH_2.HCl$ |
|---|---|---|
| Cl ...... | 18·63 | 18·73 |

Es hat also zweifellos bei der Reduction der Nitroveratrumsäure eine Abspaltung von Kohlendioxyd stattgefunden.

Es blieb nun noch übrig zu constatiren, ob das so aus Nitroveratrumsäure erhaltene Amidoveratrol identisch sei mit dem aus Mononitroveratrol durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure zu erhaltendem. Die Reduction des bei 91° schmelzenden Mononitroveratrols, welches als Nebenproduct bei der Nitrirung der Veratrumsäure gewonnen worden war, wurde, wie oben angegeben, ausgeführt; doch erwies sich die diesmal mit Natriumbicarbonat versuchte Zerlegung des Chlorhydrates der Base als sehr unzweckmässig, weil sich in Folge des Aufschäumens die Ätherschichte selbst nach tagelangem Stehen nur sehr schwierig abtrennen lässt; ein Übelstand, der beim Arbeiten mit einer sehr verdünnten Natronlauge leicht vermieden werden kann. Man braucht nur letztere vorsichtig zuzusetzen, so gelingt die Abscheidung der freien Base ohne Gefahr einer eventuellen Zersetzung aufs leichteste. Der nach dem Abdampfen des Äthers bleibende Rückstand bestand aus einer braunen, von Krystallnadeln durchsetzten Schmiere. Durch schwaches Erwärmen mit wenig Wasser konnte die Base ausgezogen werden und krystallisirte beim langsamen Verdampfen dieser wässerigen Lösung in schwach bräunlich gefärbten, sehr zarten Nadeln, die bei 81—82° schmolzen. Es ist also hier dasselbe Amidoveratrol erhalten worden wie bei der Reduction der Nitroveratrumsäure.

Da Herr Prof. Goldschmiedt eine grössere analysenreines Dinitroveratrol aus Veratrumsäure

veranlasste er mich, auch noch dieses in derselben Richtung zu studiren und zunächst zu entscheiden, ob das zuerst von Merk beim Nitriren von Veratrol erhaltene Dinitroveratrol, über das sich, wie bereits Eingangs erwähnt wurde, keine bestimmte Angabe (»über 100°«) des Schmelzpunktes findet, dann das von Tiemann und Matsmoto[1] beim Nitriren der Veratrumsäure erhaltene Dinitroveratrol (auch ohne nähere Angabe von Schmelzpunkt und Eigenschaften) und schliesslich das von Rossin[2] beim Nitriren der Metahemipinsäure erhaltene Dinitroveratrol (Schmelzpunkt 131—132°) identisch seien. Es wurde daher Dinitroveratrol, aus den drei genannten Substanzen dargestellt, bis zum constanten Schmelzpunkte umkrystallisirt, und dann wurde der Schmelzpunkt von allen dreien gleichzeitig mittelst eines genau geprüften Thermometers beobachtet. Es zeigte sich nun, dass alle drei Dinitroveratrole bei 128·2—128·3° schmolzen, somit als identisch angesehen werden dürfen.

Die Analyse des aus Veratrumsäure dargestellten Präparates hatte ergeben:

I. 0·2017 *g* Substanz lieferten 0·3112 *g* Kohlensäure und 0·0641 *g* Wasser.

II. 0·5531 *g* Substanz lieferten bei $B = 747$ *mm* und $t = 11°$, $V = 59·5$ $cm^3$ Stickstoff.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_6H_2(OCH_3)(NO_2)_2$ |
|---|---|---|---|
| | I | II | |
| C | 42·07 | — | 42·11 |
| H | 3·53 | — | 3·50 |
| N | — | 12·59 | 12·28 |

Durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure und Zerlegung des Zinndoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff erhält man das Chlorhydrat des Diamidoveratrols, das aus alkoholischer Lösung durch Äther in Form von violetten Krystall-

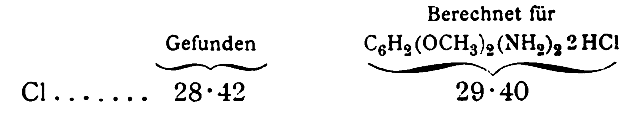
[1] Berl. Ber., IX, 939.

[2] Monatshefte, 12, 491.

flitterchen gefällt wird. Eine sofort nach dem Trocknen ausgeführte Chlorbestimmung ergab nachstehendes Resultat:

0·2490 *g* Substanz ergaben 0·2786 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:



| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_2(OCH_3)_2(NH_2)_2 2HCl$ |
|---|---|---|
| Cl....... | 28·42 | 29·40 |

und eine nach zwei Tagen ausgeführte Chlorbestimmung ergab um 8% Chlor weniger als für zwei Moleküle Salzsäure sich berechnet. Als jedoch die Analyse mit einem wochenlang unterm Exsiccator aufbewahrten Material ausgeführt wurde, ergab sie folgende Zahlen:

0·2613 *g* Substanz ergaben 0·1810 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_2(OCH_3)_2(NH_2)_2HCl$ |
|---|---|---|
| Cl....... | 17·10 | 17·31 |

Das Diamidoveratrolchlorhydrat enthält also, frisch bereitet, zwei Moleküle Chlorwasserstoff, von denen eines so locker gebunden ist, dass es schon in der kürzesten Zeit sich abspaltet und ein Salz mit einem Molekülе Chlorwasserstoff zurücklässt.

Die Darstellung der freien Base in reinem Zustande gelang, wenigstens mit der geringen verfügbaren Menge des Chlorhydrates, nicht.

Fassen wir das Ganze noch einmal kurz zusammen, so ist hervorzuheben die Entstehung von Amidoveratrol statt der erwarteten Amidoveratrumsäure beim Reduciren der Nitroveratrumsäure mit Zinnchlorür und Salzsäure, dann die Identität der von Merk, Tiemann-Matsmoto und von Rossin auf verschiedenen Wegen erhaltenen Dinitroveratrole und die Eigenschaft des Diamidoveratrols, mit einem und mit zwei Molekülen Chlorwasserstoff ein Chlorhydrat zu bilden.

# Über die trockene Destillation des Kalksalzes der Diäthylprotocatechusäure

von

Dr. Wilhelm Heinisch.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

Vor Kurzem habe ich mitgetheilt,[1] dass bei der trockenen Destillation des veratrumsauren Kalkes unter den flüchtigen Zersetzungsproducten vorzugsweise Veratrumsäuremethylester aufgefunden wird, dass mithin die Reaction in analoger Weise vor sich geht, wie seinerzeit an dem anissauren Kalke[2] beobachtet worden ist. Es erschien wünschenswerth zu untersuchen, ob eine aromatische Äthersäure mit höheren Alkylen ein ähnliches Verhalten zeigen werde, und da Herr Dr. J. Herzig mir eine ausreichende Menge Diäthylprotocatechusäure überliess, so habe ich diese Frage zunächst an dieser Substanz geprüft.

Die diesmal, da augenblicklich eine Kupferretorte nicht zur Verfügung stand, in einer Glasretorte ausgeführte trockene Destillation des Kalksalzes ergab eine viel geringere Ausbeute und dementsprechend viel grössere Mengen an zurückbleibender Kohle wie in der analogen früheren Untersuchung bei Anwendung einer ter-Meer'schen Retorte beobachtet wurde. 65 *g* des bis zum constanten Gewicht scharf getrockneten Kalksalzes gaben 13 *g* eines braunen, öligen, angenehm riechenden Destillates, das sofort mit Kalilauge und Äther geschüttelt wurde. Die gut

[1] Monatshefte, XIV, 455.

[2] Monatshefte, III, 126.

getrocknete Ätherlösung ergab nach dem Abdampfen des Äthers 5 *g* eines flüssigen, braunen Rückstandes. Dieser wurde nun der Destillation unterworfen. Da ein constanter Siedepunkt nicht zu beobachten war, überdies im Destillate bald eine Ausscheidung feiner, bei 55° schmelzender Nädelchen erfolgte (der Schmelzpunkt des Diäthylprotocatechusäureesters liegt nach Herzig bei 56—57°), so wurde das ganze Destillat mit Kalilauge gekocht. Hierdurch musste der erwartete Ester verseift werden und dessen Anwesenheit indirect durch den Nachweis der entstandenen Diäthylprotocatechusäure sichergestellt werden. Das nicht verseifbare Product wurde im Wasserdampfstrome abdestillirt.

Die alkalische Lösung wurde angesäuert und mit Äther bis zur Erschöpfung ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen des Äthers schoss aus dem Extracte ein Haufwerk feiner Nädelchen an, die von der nicht unbeträchtlichen Menge sie verunreinigender, brauner Mutterlauge erst durch wiederholtes Waschen mit kleinen Quantitäten Äther befreit und dann durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser in Form schneeweisser Nädelchen vom Schmelzpunkte 163° erhalten wurden. Dies stimmt mit dem von Herzig zu 165—166° angegebenen Schmelzpunkt so nahe, dass von einer Analyse der Krystalle Abstand genommen werden konnte und dass damit die Natur des oben besprochenen Esters als Diäthylprotocatechusäureäthylester unzweifelhaft erwiesen ist.

Es blieb nun noch der aus dem verseiften Gemenge mit Wasserdampf abdestillirte Antheil zu untersuchen. Derselbe wurde mit Äther ausgeschüttelt, getrocknet und ging von 220—250° in Form eines gelblichen Öles über, das, nachdem bei der vorigen Untersuchung in der analogen Partie Veratrol gefunden worden war, Diäthylbrenzcatechin sein sollte. Der gefundene Wasserstoffgehalt stimmte auch auf diese Annahme, der jedoch um mehr als 2% zu hoch sich ergebende Kohlenstoffgehalt und die ein weiteres Fractioniren nicht mehr zulassende, geringe Menge an Material machten leider dessen genaue Identificirung mit dem aller Wahrscheinlichkeit nach vorliegenden Diäthylbrenzcatechin nicht gut m[illegible]
Product gab keine Eisenreaction. Es gelang hinge[illegible]

das zu erwartende Monoäthylbrenzcatechin aus dem in Alkali löslichen Theile des ursprünglichen Destillates nachzuweisen, indem dieser angesäuert und mit Äther extrahirt wurde. Die nach dem Abdampfen des Äthers übrig bleibende Flüssigkeit ging der Hauptmenge nach von 220—240° über. Es wurde neuerdings fractionirt und die von 240—241° übergehende, ölige Flüssigkeit zur Analyse genommen.

0·3227 *g* Substanz ergaben 0·8205 *g* Kohlensäure und 0·2097 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\OH\end{cases}$ |
|---|---|---|
| C........ | 69·34 | 69·57 |
| H........ | 7·22 | 7·24 |

Das so erhaltene, meines Wissens bisher noch nicht dargestellte Monoäthylbrenzcatechin repräsentirt sich als schwach gelblich gefärbtes, in Wasser untersinkendes, darin nicht sich auflösendes Öl, das jedoch leicht gelöst wird durch Zusatz von wenig Alkohol. Setzt man einen Tropfen Eisenchlorid zu dieser Lösung, so wird dieselbe vorübergehend grün gefärbt, um dann rasch einer braunen Färbung Platz zu machen. Zusatz von etwas Natriumcarbonat verwandelt diese Färbung in schmutzig violette Reactionen, die an die des Guajacols und des Brenzcatechins lebhaft erinnern, nur dass sie bei letzterem in viel intensiverem Grade zu beobachten sind.

### Untersuchung des kohligen Rückstandes.

Derselbe wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, filtrirt und das Filtrat mit Äther extrahirt. Der getrocknete Ätherextract gab 1 *g* eines bei 240° übergehenden, rasch erstarrenden Öles, das auch überdies noch durch Schmelzpunkt (101°) und Eisenreaction als Brenzcatechin erkannt wurde.

Überblickt man also die gefundenen Resultate, so ist die Bildung des Äthylesters, der als Kalksalz angewendeten Äthyläthersäure — und zwar geschieht diese Bildung in

überwiegendem Antheile — von Interesse. Die nebenherg
Bildung von Monoäthylbrenzcatechin, das verm
ebenfalls gebildete Diäthylbrenzcatechin, sowie
das im Destillationsrückstande nachgewiesene Brenzcat
erinnern lebhaft an die Verhältnisse, wie sie bei der tro
Destillation des veratrumsauren Kalkes beobachtet
konnten.

---

# Zur Kenntniss des Resacetophenons

von

**A. Wechsler.**

Aus dem chemischen Universitätslaboratorium des Prof. R. Přibram in Czernowitz.

Das Dioxyacetophenon (Resacetophenon) wurde gelegentlich der Einwirkung von Resorcin auf Eisessig bei Gegenwart von Chlorzink von M. Nencki und N. Sieber[1] gewonnen. Die Ketonnatur dieser Substanz, die mit dem allerdings bisher nicht dargestellten Monacetylresorcin isomer ist, glaubten diese beiden Forscher aus dem Verhalten gegen alkoholische Natronlösung nachgewiesen zu haben, die keine Abspaltung des Essigsäurerestes bewirkte. Auch gelang es ihnen, durch Erhitzen des Resacetophenons mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler noch eine zweite Acetylgruppe einzuführen. Diese zweite Acetylgruppe erwies sich aber als leicht verseifbar. Das von Malin[2] durch Einwirkung von Chloracetyl auf Resorcin bei 100° gewonnene Diacetylresorcin, mit dem das acetylirte Resacetophenon von Nencki und Sieber isomer ist, erwies sich in physikalischer und chemischer Hinsicht von letzterem verschieden.

Nencki und Sieber haben ferner das Mononitroproduct des Resacetophenons dargestellt und die Oxydation des letzteren mit Chromsäure in der Absicht vorgenommen, um zu einer Dioxybenzoësäure zu gelangen. Letztere Reaction wäre

[1] Journ. f

[2] Ann

nach Allem, was über die Oxydation der aromatischen Methylketone bekannt ist, zu erwarten gewesen; indess gelang ihnen aus der Reactionsmasse nur Essigsäure neben unverändertem Resacetophenon zu isoliren.

Seit der Publication von Nencki und Sieber (1881) hat sich Niemand mit diesem Gegenstande befasst; auch Herzig und Zeisel,[1] die in den letzten Jahren die Phenole und ihre Derivate in Bezug auf ihr desmotropes Verhalten eingehend studirten, tangirten das Gebiet der Oxyacetophenone nicht. Ich glaube demnach mit dem weiteren Studium des Resacetophenons mich beschäftigen zu dürfen, umsomehr als die Frage, ob in dieser Substanz der Acetylrest als Ester- oder Ketongruppe gebunden vorkommt, nach den Untersuchungen von Nencki und Sieber nicht als definitiv beantwortet angesehen werden darf.

Wenn es mir bisher auch noch nicht gelang, die Constitution des Resacetophenons vollständig aufzuklären, so will ich doch mit meinen bezüglichen Erfahrungen nicht zurückhalten, um mir dieses Gebiet für die nächste Zeit ungestört zu wahren.

Bisher habe ich mit positivem Erfolge ein Bromid, das Diäthylproduct und das Oxim des Resacetophenons dargestellt und untersucht. Durch die Darstellung des Oxims glaube ich die Ketonnatur des Resacetophenons erwiesen zu haben.

Das zu den nachstehend beschriebenen Versuchen verwendete Resacetophenon wurde genau nach den Angaben von Nencki und Sieber dargestellt. Ich möchte in Ergänzung der Angaben von Nencki und Sieber bezüglich der Ausbeute, über welche sie nichts berichten, mittheilen, dass ich im Mittel mehrerer Darstellungen aus je 100 *g* Resorcin 58 *g* Resacetophenon erhielt. Den von diesen beiden Forschern beobachteten Dimorphismus des Resacetophenons beim Umkrystallisiren aus salzsäurehältigem Wasser habe ich ebenfalls beobachtet (Blättchen oder Nadeln); nur überzeugte ich mich, dass das Auftreten dieses Dimorphismus wesentlich mit der Concentration der Lösung zusammenhängt, da aus stärker ver-

[1] Monatsh. IX, X und XI.

Lösungen das Resacetophenon nur in feinen nadelförmigen Krystallen anschiesst.

### Oxydation des Resacetophenons.

Ich versuchte das Resacetophenon, da in saurer Lösung nach Nencki und Sieber durch Chromsäure der Acetylrest abgespalten wird, die Bedingungen variirend, mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung zu oxydiren. Es wurden 20 *g* in Wasser aufgeschwemmter reiner Substanz nach und nach mit einer Lösung von Kaliumpermanganat und Ätzkali versetzt. Die Menge Kaliumpermanganat entsprach dem Verhältnisse von 1 Molekül $C_8H_8O_3$ zu 2 Molekülen $KMnO_4$ und 2 Molekülen KOH. Das Reactionsgemisch entfärbte sich unter Abscheidung des Mangandioxyds rasch. In das Filtrat wurde behufs Zerlegung des etwa unzersetzten Resacetophenonkaliums Kohlensäure eingeleitet. Nach einiger Zeit fiel ein krystallinischer Körper aus, der nach Isolirung und Reinigung sich als unverändertes Resacetophenon erwies. (Schmelzpunkt 142—144° C., weinrothe Eisenreaction.) Das Filtrat wurde mit Äther erschöpft, der Rückstand aus der ätherischen Ausschüttelung abermals als Resacetophenon identificirt. Die wässerige, von der ätherischen Extraction zurückgebliebene Lösung wurde mit Schwefelsäure übersäuert, abermals mit Äther erschöpft und von demselben durch Abdestilliren befreit. Es hinterblieb ein geringer flüssiger Rückstand von saurer Reaction und stechendem Geruch. Auf Zusatz von Wasser schied sich eine kleine Menge harziger Substanz aus, deren Reinigung und weitere Identificirung nicht gelang.

Die saure wässerige Flüssigkeit wurde aus dem Ölbade bei 130° abdestillirt und das saure Destillat durch Behandlung mit Silberoxyd in das Silbersalz übergeführt; die Analyse deutet wesentlich auf Essigsäure.

0·2626 *g* des im Vacuum getrockneten Silbersalzes hinterliessen nach dem Glühen 0·1683 *g* metallischen Silbers.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $AgC_2H_3O_2$ |
|---|---|---|
| Ag ....... | 64·09 | 64·67 |

Oxalsäure oder andere nicht flüchtige Säuren waren nicht nachweisbar.

### Verseifung des Resacetophenons.

Nencki und Sieber haben beobachtet, dass eine alkoholische Dioxyacetophenonlösung mit alkoholischem Natron versetzt ein sofort in weissen Nadeln krystallisirendes Natronsalz, das aber an der Luft sich bald stark bräunt, bildet und dass desshalb die Natriumbestimmungen der mit Alkohol gewaschenen und im Exsiccator getrockneten Substanz keine übereinstimmenden Zahlen ergaben. Nach den Angaben dieser beiden Forscher schwankte der Natriumgehalt dieses Salzes zwischen den beiden Formeln

$$C_6H_3\begin{cases}OH\\COCH_3\\ONa\end{cases} \quad \text{und} \quad C_6H_3\begin{cases}ONa\\COCH_3\\ONa\end{cases}$$

Zur endgiltigen Entscheidung, ob der in das Resacetophenon eingetretene Acetylrest verseifbar sei, habe ich die Verseifung vorgenommen. Die isolirte Menge Essigsäure erwies sich jedoch als zu klein, so dass ich mich veranlasst fühlen könnte anzunehmen, dass diese kleine Menge Essigsäure lediglich der oxydirenden Wirkung des Ätzkalis ihre Bildung verdankt.

1·5 *g* des im Vacuum über Schwefelsäure scharf getrockneten Resacetophenons wurden in einer geschlossenen Druckflasche mit der 50fachen Menge einprocentiger alkoholischer Kalilauge im Wasserbade einige Stunden hindurch erhitzt. Die Lösung färbte sich schwarzbraun. Dieselbe wurde bis zur Trockene behufs Entfernung des Alkohols verdampft, der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen — zur Zerlegung des etwa gebildeten Resorcinkaliums und des Resacetophenonkaliums Kohlensäure eingeleitet und die Lösung mit Äther erschöpft. Der wässerige Rückstand wurde nach dem Verjagen des Äthers mit Schwefelsäure übersäuert und aus dem Ölbade bei 150°, so lange das Destillat noch sauer reagirte, destillirt. Bei der Titration des sauren Destillates wurden 24·9 $cm^3$ Kalilauge vom Titer einer $^1/_{10}$-Normalkalilauge verbraucht, entsprechend 0·1494 *g* Essigsäure, wogegen die Theorie für das Monocetylresorcin 0·592 *g* Essigsäure erfordern würde.

Das bei vorstehender Titrirung gewonnene Kalium-
Schwefelsäure zerlegt, die Säure aus dem Ölbade abdes-
Silbersalz übergeführt.

0·2857 *g* Silbersalz hinterliessen nach dem Glühen 0·1847 *g* metallischen Silbers.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $AgC_2H_3O_2$ |
|---|---|---|
| Ag ......... | 64·65 | 64·67 |

Nicht flüchtige organische Säuren waren nicht nachweisbar.

## Dibromresacetophenon.

Versetzt man eine essigsaure Lösung des Resacetophenons mit einer gesättigten Lösung von Brom in Essigsäure, so scheiden sich alsbald kleine, glänzende Kryställchen ab, die aus Essigsäure umkrystallisirt einen Schmelzpunkt von 173° bis 174° C. ergaben. Die beinahe farblosen Kryställchen färben sich an der Luft röthlich. Trotz eines grösseren Überschusses an Brom wurden immer nur zwei Atome Brom aufgenommen.

Die Analyse ergab:

I. 0·3125 *g* des getrockneten Bromides gaben beim Glühen mit Kalkoxyd und nachheriger Behandlung mit Silbernitrat 0·3770 *g* Silberbromid.

II. 0·3050 *g* getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter Silberspirale 0·3425 *g* Kohlensäure und 0·0581 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden I. | Gefunden II. | Berechnet für $C_8H_6O_3Br_2$ |
|---|---|---|---|
| Br ......... | 51·32 | — | 51·61 |
| C ......... | — | 30·62 | 30·97 |
| H ......... | — | 2·11 | 1·93 |

## Oxim des Resacetophenons.

Das Oxim habe ich in der Art dargestellt, dass ich zu einer wässerigen Lösung von Hydroxylamin eine Lösung von Resacetophenon in überschüssiger Kalilauge langsam zufliessen liess. Dem Verhältnisse zwischen Hydroxylamin und Resacetophenon wurden die stöchiometrischen Zahlen von 3 Molekülen zu 1 Molekül zu Grunde gelegt. Nach kurzem Stehen schieden sich ganz kleine, schwach gelblichgrün gefärbte Krystalle ab,

die aus Wasser umkrystallisirt einen nicht ganz scharfen Schmelzpunkt von 198—200° C. (unter Zersetzung) ergaben. Eisenchlorid färbt ähnlich wie bei Resacetophenon, doch ist die Nuance mehr ins Braune.

Die Analyse ergab:

I. 0·2206 *g* trockener Substanz gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegtem Bleihyperoxyd 0·4604 *g* Kohlensäure und 0·1044 *g* Wasser.

II. 0·3750 *g* Substanz lieferten bei der Bestimmung nach Dumas 26·6 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 12° C. und 741·5 *mm* Barometerstand, entsprechend 0·3065 *g* Stickstoff.

In 100 Theilen:

| | Gefunden I. | Gefunden II. | Berechnet für $C_8H_8O_2(NOH)$ |
|---|---|---|---|
| C | 56·93 | — | 57·48 |
| H | 5·25 | — | 5·39 |
| N | — | 8·17 | 8·38 |

Die Substanz stellt demnach das Monoxim des Resacetophenons dar. Hiemit ist die Ketonnatur desselben nachgewiesen.

### Diäthylresacetophenon.

Dieser Körper wurde durch Wechselwirkung des Resacetophenonkaliums und Jodäthyls in alkoholischer Lösung dargestellt. Da ich mich bei einem Vorversuche überzeugt hatte, dass die Reaction selbst bei einem grösseren Überschusse an Jodäthyl in guter Ausbeute wesentlich nur ein Diäthylresacetophenon liefert, so konnte ich die Menge des Alkyljodides einschränken. Ich benützte demnach das Verhältniss von 1 Molekül Resacetophenon auf 4 Moleküle Jodäthyl und 4 Moleküle Ätzkali.

Die Darstellung erfolgte in nachstehender Weise: 30 *g* Resacetophenon wurden unter Zusatz von 23 *g* Ätzkali in 250 *g* absoluten Alkohols gelöst und zu dieser im Wasserbade erhitzten und durch einen Rückflusskühler gekühlten Lösung successive 63 *g* Jodäthyl langsam hinzutropfen gelassen. Nach mehrstündigem Erhitzen nahm die Reactionsfl
Braunfärbung eine neutrale Reaction an. Na

dem Abkühlen abermals 23 *g* Ätzkali und nochmals 63 *g* Jodäthyl unter denselben Bedingungen hinzugefügt. Nach abermaliger Erreichung des Neutralisationspunktes wurde das Reactionsgemisch durch Destillation aus dem Wasserbade vom Alkohol befreit, in Wasser aufgenommen und mit Äther extrahirt. Beim Abdunsten der ätherischen Ausschüttelung hinterblieben ein bis zwei Centimeter lange, nadelförmige, gipsähnliche, dem triklinen System angehörende Krystalle, über deren krystallographische Untersuchung demnächst in Groth's Zeitschrift für Krystallographie berichtet werden wird.

Aus den verwendeten 30 *g* Resacetophenon erhielt ich auf diese Art 25 *g* lufttrockenen Rohproductes. Die weitere Reinigung dieses Körpers konnte am einfachsten in der Art durchgeführt werden, dass die alkoholische Lösung durch Wasser gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt wurde.

Die Substanz schmilzt scharf bei 78° C.

Die Analyse ergab:

I. 0·2451 *g* trockener Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0·6195 *g* Kohlensäure und 0·1688 *g* Wasser.

II. 0·2561 *g* Substanz gaben im Zeisel'schen Methoxylapparate 0·5744 *g* Jodsilber, entsprechend 0·1099 *g* Äthoxyl.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_8H_6O(OC_2H_5)_2$ |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| C | 68·93 | — | 69·23 |
| H | 7·65 | — | 7·69 |
| $OC_2H_5$ | — | 42·91 | 43·26 |

Das Diäthylresacetophenon ist in Wasser unlöslich; Eisenchlorid färbt die wässerige Ausschüttelung nicht. In freien Alkalien und Alkalicarbonaten ist das Diäthylresacetophenon ebenfalls unlöslich, löslich dagegen in Alkohol, Äther und Essigsäure. In essigsaurer Lösung addirt der Körper Brom; das Bromproduct scheidet sich krystallinisch aus. Von concentrirter Salpetersäure wird das Diäthylresacetophenon unter Grünfärbung gelöst.

Concentrirte Salzsäure führt das Diäthylresacetophenon bei höherer Temperatur in einen Farbstoff über.

Es wurden je 3 *g* Substanz mit je 50 *cm*³ concentrir Salzsäure in Glasröhren eingeschmolzen und zwei Tage hi durch im Ölbade bei 160° erhitzt. Der Inhalt färbte sich orang roth. Beim Öffnen des Rohres war Druck nachweisbar, h rührend von abgespaltener Kohlensäure. Der Röhreninhalt l sass einen chloroformartigen Geruch, welcher besonders na Absättigung der Salzsäure zum Vorschein kam; am Boden v eine braun gefärbte Substanz abgeschieden.

Trennungen, die ich zu dem Zwecke unternahm, um et vorhandene indifferente und saure Substanzen zu fassen, gaben ein negatives Resultat. Ich bekam nur eine äusse geringe Menge einer indifferenten, vielleicht esterartigen, genehm riechenden Flüssigkeit, während organische Säu nicht aufzufinden waren.

Das Hauptproduct der Reaction war das am Boden s abscheidende rothbraune Pulver, dessen Nichtauflösbarkeit Carbonaten und seine leichte Löslichkeit in Alkalien auf c Phenolcharakter hindeutet. Die Lösung dieses rothbrau Körpers in Alkalien besitzt eine schöne weinrothe Farbe; dieser Lösung fällt selbst Kohlensäure den Körper unv ändert aus.

Behufs Reinigung dieses Farbstoffes wurde derselbe Kalilauge aufgelöst, mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag Alkohol aufgenommen und der Alkohol langsam verduns Diese Reinigungsmethode wurde einigemal wiederholt; tr dem erhielt ich stets nur einen amorphen, cantharidengrün glänzenden Überzug in der Schale, der beim Verreiben braunes amorphes Pulver ergab. Da es mir mit Hilfe der wöhnlichen Lösungsmittel nicht gelang, den Körper krystalli zu erhalten, somit keine Gewähr für die Einheitlichkeit Reinheit desselben hatte, so habe ich vorderhand von der A führung der Analyse Umgang genommen; ich bemerke kurz, dass sich der Farbstoff bei der qualitativen Untersuch als chlorfrei erwies.

Noch möchte ich kurz einiger minder wichtiger Erg nisse meiner Untersuchung des Resacetophenons Erwähn thun. Die Einwirkung reducirender Agentien wie Natriuman gam in saurer und alkalischer Lösung, Zink in saurer Lös

und Jodwasserstoff in der Absicht ausgeführt, einen secundären Alkohol, respective ein Äthylresorcin darzustellen, scheiterten sämmtlich, da ich ausser einem wenig zur weiteren Bearbeitung einladenden schmierigen Harze kein greifbares Reactionsproduct isoliren konnte.

---

Die Darstellbarkeit des Oxims des Resacetophenons im Vereine mit der von Nencki und Sieber gefundenen und durch meine Versuche bestätigten Nichtabspaltbarkeit der Acetylgruppe durch verseifende Mittel stellen die Ketonnatur dieses Körpers ausser Zweifel. Eine weitere Bestätigung der Ketonauffassung des Resacetophenons ergibt sich aus der in alkalischer Lösung vor sich gehenden Bildung des Diäthylproductes.

Die Äthoxylbestimmung des Diäthylresacetophenons ergab, wie aus Vorhergehendem ersichtlich ist, die Anwesenheit zweier Äthoxylgruppen, demgemäss die beiden Äthylgruppen an Stelle der beiden Hydroxylwasserstoffe im Resacetophenon eingetreten sein müssen. Dieser Thatsache entsprechend würde sich nun das Diäthylresacetophenon und somit auch das Resacetophenon selbst von der ursprünglichen »bitertiären« Form des Resorcins:

COH

COH

ableiten.

Anderseits wäre man geneigt, dem Resacetophenon die »secundär-tertiäre« Form des Resorcins:

CO

COH

zu Grunde zu legen, welche dadurch, dass sie eine Keton- und eine Hydroxylgruppe enthält, vollständig nur die Darstellbarkeit der Monacetyl- und die Nichtdarstellbarkeit der Diacetylverbindung erklärt.

Dieser Auffassung einer »secundär-tertiären« Forr
Resacetophenons widerspricht aber nicht nur die Consti
des von mir dargestellten Diäthylresacetophenons, so
auch die Thatsache, dass im Allgemeinen die Desmotrop
Phenole nur in alkalischer Lösung zur Geltung kommt, wo
das Resacetophenon und das Monacetylresacetophenon g
in stark saurer Lösung entstanden sind.

Sollte es mir in der Folge gelingen, die zweite A
gruppe in das Resacetophenon einzuführen, so würde
bisher allerdings unerklärt gelassene Widerspruch be
werden können.

# Über die Löslichkeit des Chlor-, Brom- und Jodsilbers in verschiedenen anorganischen und organischen Lösungsmitteln

von

**Eduard Valenta.**

Aus dem photochemischen Laboratorium der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien.

Obwohl die Löslichkeit der Silberhaloidverbindungen schon zu wiederholtenmalen in verschiedener Richtung den Gegenstand eingehender Untersuchungen bildete, fehlen doch gerade jene Daten, welche auf das Auflösungsvermögen der wichtigsten Lösungsmittel für Chlor-, Brom- und Jodsilber Bezug haben und von Belang für die Beurtheilung der verschiedenen Fixirungsprocesse in der Photographie wären.

Die Umsetzungsgleichungen von Natriumthiosulfat mit den Silberhaloidsalzen lassen andere Löslichkeitsverhältnisse voraussetzen, als dies de facto dem experimentell ermittelten Auflösungsvermögen dieses Körpers für die genannten Verbindungen entspricht. Ähnliches gilt vom Cyankalium und von den Rhodaniden etc.

Dies war der Grund, welcher mich veranlasste, eine Reihe von Löslichkeitsbestimmungen des Chlor-, Brom- und Jodsilbers in wässerigen Lösungen von Natriumthiosulfat, Ammoniumthiosulfat, Natriumsulfit, Ammoniumsulfit, Ammoniumcarbonat, Ammoniak, Cyankalium, Rhodanammonium, Rhodancalcium, Rhodanbarium, Rhodanaluminium, ferners Thiocarbamid und Thiosinamin anzustellen.

| Lösungsmittel | Concentration | 100 *g* Lösung vermögen aufzulösen Grammen: | | | Anmerkungen |
|---|---|---|---|---|---|
| | | AgCl | AgBr | AgJ | |
| Natriumthiosulfat . . | 1 : 100 | 0·40 | 0·35 | 0·03 | Die Bestimmung wurden bei 20° ( gemacht. |
| » | 5 : 100 | 2·00 | 1·90 | 0·15 | |
| » | 10 : 100 | 4·10 | 3·50 | 0·30 | |
| » | 15 : 100 | 5·50 | 4·20 | 0·40 | |
| » | 20 : 100 | 6·10 | 5·80 | 0·60 | |
| Ammoniumthiosulfat | 1 : 100 | 0·57 | — | — | Für Brom- und Jod ergab sich ein ähn Auflösungsvermöge bei Natriumthiosu |
| » | 5 : 100 | 1·32 | — | — | |
| » | 10 : 100 | 3·92 | — | — | |
| Natriumsulfit . . . . . . | 10 : 100 | 0·44 | 0·04 | 0·01 | 25° C. |
| » | 20 : 100 | 0·95 | 0·08 | 0·02 | |
| Ammoniumsulfit . . . | 10 : 100 | Spuren | | | |
| Ammoniumcarbonat | 10 : 100 | 0·05 | — | — | |
| Ammoniak . . . . . . | 3 proc. | 1·40 | — | — | |
| » | 15 » | 7·58 | — | — | |
| — | — | — | — | — | |
| Magnesiumchlorid . | 50 : 100 | 0·50 | — | — | |
| Cyankalium . . . . . . . | 5 : 100 | 2·75 | 6·55 | 8·23 | 25° C. |
| Rhodanammonium . | 5 : 100 | 0·08 | 0·21 | 0·02 | 20° C. |
| » | 10 : 100 | 0·54 | 2·04 | 0·08 | |
| » | 15 : 100 | 2·88 | 5·30 | 0·13 | |
| Rhodankalium . . . . . | 10 : 100 | 0·11 | 0·73 | | 25° C |
| Rhodancalcium . . . . | 10 : 100 | 0·15 | 0·53 | 0·03 | |
| Rhodanbarium . . . . . | 10 : 100 | 0·20 | 0·35 | 0·02 | |
| Rhodanaluminium . . | 10 : 100 | 2·02 | 4·50 | 0·02 | |
| Thiocarbamid . . . . . | 10 : 100 | 0·83 | 1·87 | 0·79 | 25° C. |
| Thiosinamin . . . . . . | 1 : 100 | 0·40 | 0·08 | 0·008 | |
| » | 5 : 100 | 1·90 | 0·35 | 0·05 | |
| » | 10 : 100 | 3·90 | 0·72 | 0·09 | |

Wenn man die obige Tabelle näher **betrachtet, so**
auffallen, dass das Auflösungsvermögen **des Na**
sulfates in wässerigen Lösungen **gegen**

und Jodsilber ein so verschiedenes ist. Dies entspricht keinesfalls jenen Zahlen, welche sich hiefür aus den Umsetzungsgleichungen

$$3Na_2S_2O_3 + 2AgCl(Br, J) = Ag_2S_2O_3 . 2Na_2S_2O_3 + 2NaCl(Br, J)$$

berechnen lassen. Es setzt sich vielmehr das Jodsilber bei mittleren Temperaturen (18—24° C.) selbst bei mehrtägigem Digeriren mit überschüssigem Natriumthiosulfat in wässeriger Lösung nur zum Theile in das lösliche Thiosulfat-Doppelsalz um, und desshalb vermögen Lösungen von Natriumthiosulfat nur ungefähr den zehnten Theil Jodsilber gegenüber Brom- und Chlorsilber aufzulösen. Dagegen zeigte es sich, dass Chlor- und Bromsilber ungefähr dieselbe Löslichkeit in Natriumthiosulfatlösungen besitzen.

Die angeführten Resultate stimmen auch vollkommen mit den in der photographischen Praxis gemachten Erfahrungen, die leichtere oder schwerere Fixirbarkeit von Brom-, respective Jodsilberplatten betreffend, überein.

Analog demjenigen des Natriumthiosulfates ist das Verhalten des Ammoniumthiosulfates gegen Silberhaloidsalze, jedoch bleiben die Löslichkeitszahlen, welche ich mit diesem Körper erhalten habe, etwas hinter jenen des Natriumthiosulfates zurück, was seinen Grund in dem Umstande hat, dass das käufliche sogenannte »reine Ammoniumthiosulfat«[1] stets etwas zersetzt ist.

Das Natriumsulfit, dessen Lösungsvermögen für Chlorsilber zuerst Svensson[2] erkannte und welches als Fixirmittel für Chlorsilberbilder von Abney[3] verwendet wurde, zeigt in der That in concentrirten Lösungen ein ziemlich gutes Auflösungsvermögen für Chlorsilber, ist jedoch zehnmal weniger wirksam als Natriumthiosulfat; Brom- und Jodsilber werden

---

[1] Das von mir verwendete Ammoniumthiosulfat wurde von Dr. Th. Schuchardt in Görlitz als »chemisch rein« bezogen. Spiller (Phot. Arch., 1868, S. 63) und später Labarre (Phot. Arch., 1892, S. 374) empfahlen dieses Salz als Ersatz des Fixirnatrons für die Zwecke des Photographen wegen seiner grösseren Löslichkeit, jedoch bietet dasselbe keinerlei nennenswerthe Vortheile.

[2] Gmelin, Handb. d. Chemie, III. Bd. (1875), S. 968.

[3] Eder, Jahrb. f. Photogr. f. 1887, S. 39 u. 314.

nur in Spuren gelöst. Ammoniumsulfit steht bezüglich seines Lösungsvermögens für Silberhaloidsalze hinter dem Natriumsulfit zurück. Ein sehr schlechtes Lösungsmittel ist auch das Ammoniumcarbonat; dasselbe löst wässerig Chlorsilber nur sehr wenig, Brom- und Jodsilber gar nicht auf.

Das Lösungsvermögen des wässerigen Ammoniaks für Chlorsilber wurde von Pohl, Hager u. A. bestimmt.

Die Resultate der von mir gemachten Versuche stimmen mit diesen Zahlen ziemlich überein. Das Ammoniak ist demzufolge ein gutes Lösungsmittel für Chlorsilber; als Fixirmittel zu photographischen Zwecken ist dieser Körper aber nur schlecht verwendbar, weil es in jenen Concentrationen, in denen es sehr wirksam ist, Bildschichten und Papiere angreift.

Von den Metallchloriden, welche mit Chlorsilber lösliche Doppelverbindungen geben, ist insbesondere das Magnesiumchlorid zu erwähnen, weil dasselbe von Liesegang[1] als Fixirmittel für Chlorsilberbilder empfohlen wurde. Jedoch ist das Lösungsvermögen[2] des Magnesiumchlorides mit jenem von Natriumhyposulfit nicht zu vergleichen, indem eine concentrirte Chlormagnesiumlösung (1 : 2) kaum mehr Chlorsilber aufzunehmen vermag als eine einprocentige Natriumthiosulfatlösung.

Das kräftigste aller Lösungsmittel ist unzweifelhaft das Cyankalium, welches insbesondere desswegen bemerkenswerth erscheint, weil es Chlor-, Brom- und Jodsilber rasch löst. Bemerkenswerth ist die Thatsache, dass auch bei diesem Lösungsmittel das Auflösungsvermögen, welches sich aus der Gleichung:

$$2KCN + AgCl(Br, J) = KCN.AgCN + KCl(Br, J)$$

ergibt, nicht mit dem durch Versuche ermittelten übereinstimmt.

Das Cyankalium verhält sich entgegengesetzt dem Natriumthiosulfat; während bei diesem das Auflösungsvermögen der Reihe Chlor-, Brom-, Jodsilber entsprechend abnimmt, nimmt dasselbe bei Cyankalium zu. Das Cyankalium besitzt das

---

[1] Phot. Arch., 1890, S. 76.

[2] Vergl. auch Hahn, Löslichkeitstabellen

grösste Auflösungsvermögen für Jodsilber, das geringste für Chlorsilber, wie die in der Tabelle stehenden Zahlen zeigen. Es ist desshalb bekanntlich für jodsilberhältige Schichten das am raschesten und kräftigsten wirkende Fixirmittel, welches im geringen Überschusse Jodsilber löst, während bei Verwendung von Natriumthiosulfat in diesem Falle ein bedeutender Überschuss des Lösungsmittels erforderlich ist, um eine vollkommene Fixage zu erzielen.

Die Rhodanide lösen die Silberhaloidverbindungen nach der Gleichung:

$$CNSK + AgCl(Br, J) = AgCNS + KCl(Br, J)$$
$$AgCNS + KCNS = KCNS . AgCNS,$$

wobei, wie aus den in der Tabelle angeführten Zahlen zu ersehen ist, ebenso wie dies beim Natriumthiosulfat der Fall ist, das Jodsilber nur zum geringsten Theile diesen Umsetzungsprocess eingeht; auch das Chlorsilber zeigt ein ganz anomales Verhalten; das grösste Löslichkeitsvermögen besitzen die wässerigen Lösungen der Rhodanide für Bromsilber.

Auffallend ist das Verhalten von sehr verdünnten Lösungen der Rhodanide gegen Silberhaloidsalze. Die Löslichkeit dieser letzteren wird hier eine unverhältnissmässig geringere, was sich aus dem Umstande erklären lässt, dass die Rhodansalz-Silberrhodanide nur in concentrirten Lösungen als Doppelsalze bestehen, bei Zusatz von Wasser aber unter Abscheidung von unlöslichem Rhodansilber gespalten werden.

Von den neuester Zeit für die Zwecke des Photographen empfohlenen organischen Fixirmitteln wäre das Thiosinamin (Allylsulfoharnstoff) und das Thiocarbamid in Betracht zu ziehen. Das letztere ist ein sehr mässiges Lösungsmittel für die Silberhaloidsalze und dürfte in der photographischen Praxis nie zu einer Bedeutung gelangen. Das Thiosinamin ist dagegen, wie aus der Tabelle ersichtlich ist, ein gutes Lösungsmittel für Chlorsilber; in dieser Beziehung kommt sein Lösungsvermögen fast jenem des Natriumthiosulfates gleich, während es gegen- [illegible] - und Jodsilber weit hinter diesem Körper zurücksteht.

## X. SITZUNG VOM 12. APRIL 1894.

Der Secretär legt das erschienene Heft VIII—X (October bis December 1893) des 102. Bandes, Abtheilung III der Sitzungsberichte vor, womit nun der Druck dieses Bandes in allen drei Abtheilungen vollendet ist.

Das Präsidium der Mathematischen Gesellschaft an der kaiserl. Universität in Moskau spricht den Dank aus für die Begrüssung dieser Gesellschaft zu ihrer 25jährigen Gründungsfeier.

Das c. M. Herr Director Th. Fuchs in Wien übersendet eine Abhandlung: »Über eine fossile *Halimeda* aus dem eocänen Sandsteine von Greifenstein«.

Herr Prof. Dr. L. Weinek, Director der k. k. Sternwarte in Prag, übermittelt weitere Fortsetzungen seiner neuesten Mondarbeiten.

Das w. M. Prof. Sigm. Exner legt eine Abhandlung von Herrn A. Kiesel in Wiesbaden vor, betitelt: »Untersuchungen zur Physiologie des facettirten Auges«.

# XI. SITZUNG VOM 19. APRIL 1894.

Herr Prof. Dr. Filippo Zamboni, Privatdocent an der k. k. technischen Hochschule in Wien, übersendet ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität mit der Bezeichnung »Sterne«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. C. Toldt überreicht eine im anatomischen Institute der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeit von Otto v. Aufschnaiter, betitelt: »Die Muskelhaut des menschlichen Magens«.

Das w. M. Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit von Dr. Konrad Natterer: »Chemische Untersuchungen im östlichen Mittelmeer« (IV. Abhandlung) als ein Ergebniss der IV., während des Sommers 1893 im ägäischen Meer stattgefundenen Tiefsee-Expedition S. M. Schiffes »Pola« (Schlussbericht).

Ferner überreicht Herr Hofrath Lieben drei weitere Arbeiten aus seinem Laboratorium, und zwar:

1. »Über die Oxydation normaler fetter Säuren«, von Robert Margulies.
2. »Über eine Synthese von Chinolin«, von Dr. Victor Kulisch.
3. »Über elektrolytische Bestimmung der Halogene«, von Dr. G. Vortmann.

# Elektrolytische Bestimmung der Halogene

(I. Mittheilung)

von

**G. Vortmann.**

Aus dem k. k. Universitäts-Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben in Wien.

Während für die Bestimmung und Trennung der Metalle auf elektrolytischem Wege viele Methoden ausgearbeitet worden sind, lag bisher noch kein Verfahren vor, welches die Bestimmung eines der nichtmetallischen Elemente ermöglicht hätte. Wohl haben Luckow[1] und Ed. Whitefield[2] empfohlen, die Halogene auf indirectem Wege durch Elektrolyse der Silberverbindungen und Wägung des abgeschiedenen Silbers quantitativ zu bestimmen, aber diese Methode bietet, sowohl was Ersparniss an Zeit und Arbeit, als auch was Genauigkeit anbetrifft, vor der directen Wägung der Silberhalogenverbindungen keine Vortheile.

Schon vor längerer Zeit war ich bemüht, die Halogene dadurch elektrolytisch zu bestimmen, dass ich als Anode ein Silberblech anwandte, welches das Halogen unter Bildung von Halogensilber aufnehmen sollte. Es bildete sich allerdings die erwartete Silberverbindung, dieselbe haftete jedoch nicht genügend fest an der Elektrode und löste sich grösstentheils in Form käsiger Flocken ab. Erst vor kurzem gelang es mir durch

---

[1] Zeitschr. für analyt. Chemie, 1880, XIX, 11.

[2] Amer. Chem. J., 8, 421; Berl. Ber., 1887, Ref. 176.

Anwendung alkalischer Lösungen die Halogene derart mit dem Silber zu vereinigen, dass das Halogensilber eine dichte Masse bildete und auch beim Abspülen und Trocknen der Elektrode sich nicht ablöste.

Es lassen sich auf diese Weise Chlor, Brom und Jod quantitativ bestimmen. Ich will zunächst die Bestimmung des Jods beschreiben und einige Beleganalysen anführen, durch welche die Brauchbarkeit der Methode bewiesen wird.

Die Lösung des Jodids (ich wandte Jodkalium an) in Wasser wird mit einigen Grammen Seignettesalz, dann mit 10—20 $cm^3$ zehnprocentiger Natronlauge versetzt. Die Flüssigkeit, deren Gesammtvolum 100—150 $cm^3$ beträgt, befinde sich entweder in einer Krystallisirschale oder in einer Platinschale; im ersteren Falle wendet man als Kathode ein rundes Platinblech von etwa 5 *cm* Durchmesser an, im letzteren Falle dient die Schale selbst als Kathode. Als Anode verwende man eine runde Scheibe (5 *cm* Durchmesser) aus chemisch reinem Silberblech oder auch aus Feinsilber; in einigen Fällen benützte ich auch eine ebenso grosse, galvanisch mit Silber überzogene Platinscheibe. Zur Zersetzung genügt eine einzige Accumulatorzelle; die elektromotorische Kraft betrug also etwa zwei Volt; die während der Elektrolyse gemessene Stromstärke entsprach 0·03—0·07 Ampère. Sowie der Strom geschlossen wird, bedeckt sich die Anode mit einer dünnen, citronengelben Schicht von Jodsilber. Die Elektrolyse ist beendigt, wenn in einer Probe der Flüssigkeit kein Jod mehr nachweisbar ist. Besser aber ist es, nach Verlauf einiger Stunden die mit Jodsilber bedeckte Anode durch eine neue Anode zu ersetzen und die Elektrolyse so lange fortzuführen bis diese keine Gewichtszunahme mehr zeigt. Beträgt die Jodmenge mehr als 0·2 *g*, so ist das Auswechseln der Anode sogar nothwendig, da die mit Jodsilber bedeckte Anode sonst kein Jod mehr aufzunehmen vermag. Zur Ermittlung der Gewichtszunahme der Anode hebt man diese aus der Flüssigkeit heraus, spült sie mit Wasser, dann mit Alkohol ab, trocknet sie vorsichtig über einer Bunsen'schen Gasflamme und erhitzt dann allmälig stärker, bis das Jodsilber eine dunkelrothe Farbe angenommen hat. Ist das Blech der Anode dünn, so erhitzt man das Jodsilber, bis es geschmolzen ist;

hierauf lässt man sie zwischen zwei Uhrgläsern[1] im Exsiccator erkalten und wägt. Bei Anwendung einer Elektrode aus reinem Silber (oder eines mit Silber überzogenen Platinblechs) entspricht die Gewichtszunahme fast genau der aufgenommenen Jodmenge. Um letztere jedoch genau zu bestimmen, ist es nothwendig, auch die Gewichtszunahme der Kathode zu ermitteln.

Es wird nämlich durch den galvanischen Strom eine sehr geringe Menge des Silbers von der Anode gelöst und an der Kathode niedergeschlagen. Um die Gesammtmenge des gelösten Silbers zu fällen, muss man nach Entfernung der Silberanode eine Platinelektrode in die Flüssigkeit tauchen und den Strom noch etwa eine Stunde durch letztere hindurchgehen lassen, und dann erst die Kathode waschen, trocknen und wägen. Die Gewichtszunahme der Kathode betrug bei Anwendung einer Anode aus reinem Silber, wenn die Elektrolyse über Nacht fortgesetzt wurde, 1—1·5 *mg*; wurde eine Anode aus Feinsilber genommen, so wog das an der Kathode gefällte Metall (in diesem Falle fast ausschliesslich Kupfer) 5—6 *mg*. Die Summe der Gewichtszunahme beider Elektroden entspricht nun genau der vom Silber aufgenommenen Jodmenge.

Was die Anode anbetrifft, so ist es das Beste, eine solche aus reinem Silber anzuwenden, weil auf einer solchen das Jodsilber am besten haftet und auch beim Waschen und Trocknen nichts verloren gehen kann. Eine Anode aus Feinsilber hat nur den einzigen Nachtheil, dass sich von ihr mehr auflöst. Wendet man ein versilbertes Platinblech als Anode an, so hängt es von der Silbermenge ab, wie viel Jod man im besten Falle darauf niederschlagen kann; bei 0·7 *g* Silber und etwa 0·2 *g* Jod blättert der Überzug von Jodsilber beim Auswaschen schon leicht ab. Man hat allerdings auch in diesem Falle noch keinen Verlust zu befürchten; die abgefallenen Theile lassen sich leicht auf einem Uhrglas sammeln und können nach dem Auswaschen und Trocknen ohne Verlust mittelst einer Federfahne auf die bereits getrocknete Anode übergeführt werden; durch vorsichtiges Erhitzen bis zum Schmelzen des Jodsilbers erhält man einen gleichmässigen festhaftenden Überzug. Da-

[1] Siehe Monatshefte für Chemie, XIV, 539.

Hauptnachtheil des mit Silber überzogenen Platinblechs besteht aber darin, dass der Überzug aus Jodsilber, selbst wenn er sich auch beim Waschen nicht ablöst, doch beim Erhitzen über der Flamme mit Geknister berstet, wodurch Theilchen fortgeschleudert werden können. Das Trocknen muss daher in diesem Falle äusserst vorsichtig geschehen.

Das Erhitzen der Jodsilberschicht bis zur Dunkelrothfärbung, noch besser bis zum Schmelzen, muss aus dem Grunde vorgenommen werden, weil das Silber der Anode durch den elektrischen Strom zum Theil auch in Silbersuperoxyd verwandelt wird, welches erst in höherer Temperatur zersetzt wird. Wollte man die Anode nur bei 100—120° trocknen, so würde man ein zu hohes Resultat erhalten.

**Beleganalysen.**

| Angewandt | Gefunden Jod | |
|---|---|---|
| 0·2918 *g* | 0·2233 *g* | 76·52 % |
| 0·2992 | 0·2286 | 76·403 |
| 0·2222 | 0·1697 | 76·372 |
| 0·1780 | 0·1358 | 76·292 |
| 0·2445 | 0·1870 | 76·482 |

Die Rechnung ergibt für Jodkalium 76·427 % Jod.

Bei dieser Bestimmung des Jods ist es gleichgiltig, ob dasselbe als Jodid oder als jodsaures Salz in der Lösung enthalten ist; in beiden Fällen wird das Jod von der Silberanode aufgenommen. Der Zusatz von weinsaurem Alkali zu der Lösung ist aus dem Grunde nothwendig, um die Ablösung des Jodsilbers zu verhindern. Wendet man eine Flüssigkeit an, welche ausser Jodalkali nur Natronlauge enthält, so scheidet sich das Jod allerdings auch an der Anode ab, aber geringe Theilchen des Jodsilbers lösen sich ab, wodurch die Flüssigkeit trübe wird; dasselbe geschieht, wenn an Stelle der Natronlauge eine Lösung von Natriumcarbonat angewandt wird, in letzterem Falle selbst bei Anwesenheit von weinsaurem Alkali; ist aber dieses Salz neben Natronlauge in genügender Menge vor-

handen, so bleibt die Flüssigkeit während der ganzen Dauer der Elektrolyse klar.

Die benützten Anoden lassen sich leicht regeneriren, indem man sie als Kathoden in eine Cyankaliumlösung taucht, wodurch das Jodsilber wieder reducirt wird; nach dem Abspülen mit Wasser und Abreiben des schwammig gewordenen Silbers sind sie wieder zu einer neuen Jodbestimmung brauchbar. Der Verlust an Silber beträgt 0·02 bis höchstens 0·1 *g* bei Jodmengen von 0·16—0·24 *g*, während bei den bisher üblichen gewichts- und massanalytischen Methoden die Menge des in die »Rückstände« wandernden Silbers eine verhältnissmässig weit grössere ist.

Dasselbe Verfahren, welches ich vorstehend für die Bestimmung des Jods angegeben habe, lässt sich auch zur Bestimmung des Broms und Chlors anwenden. Ich habe vorläufig festgestellt, dass sich auch diese Halogene durch Elektrolyse quantitativ einer Lösung entziehen und mit Silber vereinigen lassen, und beabsichtige ich, diese Methode zur Bestimmung der Halogene noch weiter auszuarbeiten. Es ist nicht unmöglich, dass sich dieses Verfahren auch zur Bestimmung der Halogene in vielen organischen Verbindungen eignen werde.

---

# Über die Oxydation normaler fetter Säuren

von

**Robert Margulies.**

Aus dem k. k. Universitäts-Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben in Wien.

Für die Erforschung der Constitution organischer Verbindungen wird häufig von der Oxydation Gebrauch gemacht und dabei sehr oft das Auftreten fetter Säuren, besonders der niedrigen Glieder der Reihe, beobachtet. Will man aus solchen Beobachtungen Schlüsse ziehen, so drängt sich vor Allem die Frage auf, ob die erhaltenen fetten Säuren unmittelbare Producte der Oxydation sind, oder ob sie aus höheren fetten Säuren, die die unmittelbaren Producte der Oxydation wären, erst secundär durch weitere Oxydation entstanden sein können. Zur Beantwortung dieser Frage, die eine genaue Kenntniss des Verhaltens der fetten Säuren gegen oxydirende Agentien verschiedener Art voraussetzt, liegen nicht wenige Angaben in der chemischen Literatur vor.[1] Gleichwohl bleibt noch manche Lücke (z. B. über das Verhalten der Propionsäure gegen oxydirende Agentien) und liegen einzelne Widersprüche vor, die eine Revision wünschenswerth machen. Dazu kommt, dass in vielen Fällen aus den vorhandenen Angaben nicht zu entnehmen ist, ob die Säuren, deren Oxydation untersucht wurde, völlig rein waren;

---

[1] Berthelot (Ann. Suppl., VI, 181); Lossen (Ann., 148, S. 174); Richard Meyer (Ann., 219, S. 241); Matteucci (Ann. de ch. et phys., [2], 52, p. 134); Veiel (Ann., 148, S. 164); Chapman und Thorp (Ann., 142, p. 162); Danesi (Ber., 12, S. 2366); Popoff (Ann., 161, S. 291); Salzer (Ber., 21, S. 1911); Grünzweig (Ann., 162, S. 200); Hecht (Ber., 11, S. 1053); Erlenmeyer, Sigel und Belli (Ann., 180, S. 207); Dessaignes (Ann., 74, p. 361); Claus [illegible], Sigel und Belli (Ber., 10, S. 636).

ob nicht Säuren, die als in sehr kleiner Menge erhaltene Oxydationsproducte angeführt werden, vielleicht als Verunreinigungen in dem Ausgangsmaterial enthalten waren. Ja, man könnte mit Rücksicht auf die anerkannt schwere Angreifbarkeit mancher Säuren, wie z. B. der Essigsäure, dem Gedanken Raum geben, dass vielleicht die Wirkung der oxydirenden Agentien sich nur auf die begleitenden Verunreinigungen der Säure erstreckt hat.

Mit Rücksicht auf diese Umstände forderte mich Herr Hofrath Prof. Lieben auf, unter Anwendung von möglichst reinen Materalien einige Oxydationsversuche bei Säuren der Fettsäurereihe vorzunehmen. Ich werde die genauere Beschreibung meiner Versuche in einer demnächst zu veröffentlichenden Dissertationsarbeit geben, und möchte hier nur kurz die erlangten Resultate mittheilen. Meine Versuche beziehen sich auf Essigsäure, Propionsäure, Normal-Buttersäure und Normal-Heptylsäure. Die Reinheit der in Untersuchung gezogenen Säuren wurde durch Bestimmung des Siedepunktes, ferner mit Hilfe der Methode der fractionirten Sättigung festgestellt; es wurde nämlich zunächst die ganze Säuremenge mit Natriumcarbonat neutralisirt, sodann $^1/_{20}$ der Säure mit Schwefelsäure freigemacht und destilliert, hierauf die Hauptmenge ($= {}^{18}/_{20}$), und schliesslich eine Endfraction, wieder gleich $^1/_{20}$. Von der ersten und letzten Fraction wurden Silbersalze dargestellt, deren Silbergehalte dem für die untersuchte Säure berechneten genau entsprachen.

Als oxydirendes Agens wurde Kaliumpermanganat, einerseits in durch Schwefelsäure saurer, andererseits in durch Natriumcarbonat alkalischer Lösung verwendet. In einem Falle (bei der Buttersäure) wurde ausserdem auch die Wirkung von Natriumsuperoxyd untersucht. Die letztere Reaction wurde in der Kälte, die Einwirkung des Kaliumpermanganates stets im siedenden Wasserbad vorgenommen. In allen Fällen ohne Ausnahme erfolgte Einwirkung und wurde bei Anwendung von Permanganat Braunstein ausgeschieden. Dabei ergab sich, dass Essigsäure am schwersten und langsamsten, die übrigen normalen Säuren um so leichter angegriffen wurden, je höher ihr Moleculargewicht ist. Während der Einwirkung war immer

Gasentwicklung zu beobachten, die wohl hauptsächlich durch Bildung von Kohlensäure bewirkt wurde, welch letztere auch durch Barytwasser nachgewiesen werden konnte.

Bei der Oxydation der Essigsäure mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von überschüssiger Sodalösung konnte neben unveränderter Essigsäure nur Kohlensäure und Oxalsäure nachgewiesen werden, vielleicht auch Spuren von Ameisensäure, während bei Gegenwart von Schwefelsäure, also in saurer Lösung, kein anderes Oxydationsproduct als Kohlensäure aufgefunden wurde.

Propionsäure, mit überschüssiger Soda und Permanganat oxydiert, lieferte gleichfalls Oxalsäure, während sie bei Gegenwart von Schwefelsäure keine Oxalsäure, dagegen aber Essigsäure als Oxydationsproduct ergab.

Normale Buttersäure, mit überschüssiger Soda und Permanganat behandelt, lieferte als Oxydationsproducte Oxalsäure und Essigsäure; in schwefelsaurer Permanganatlösung keine Oxalsäure, wohl aber Essigsäure. Propionsäure konnte nicht aufgefunden werden, doch kann bei der Schwierigkeit des Nachweises kleiner Mengen dieser Säure neben Buttersäure und Essigsäure nicht mit voller Sicherheit behauptet werden, dass nicht Spuren davon entstehen. Bei der in der Kälte vorgenommenen Einwirkung von Natriumsuperoxyd auf Buttersäure wurde Essigsäure und etwas Ameisensäure, dagegen keine Oxalsäure erhalten.

Normale Heptylsäure lieferte bei der Oxydation mit Soda und Permanganat Oxalsäure und Essigsäure, sowie Ameisensäure; bei Oxydation mit Permanganat und Schwefelsäure Essigsäure und Spuren von Ameisensäure. Ob durch den bei der Oxydation erfolgenden Abbau auch die zwischen Heptylsäure und Essigsäure liegenden Säuren entstehen, vermag ich vorläufig nicht mit Sicherheit anzugeben, doch sprechen meine Versuche nicht dafür.

# Über eine Synthese von Chinolin

von

**Dr. Victor Kulisch.**

Aus dem k. k. Universitäts-Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben in Wien.

Wiewohl die Zahl von Methoden zur synthetischen Darstellung von Chinolin und seiner Derivate eine ziemlich grosse ist, und namentlich der Skraup'schen Synthese, was Ausbeute und Billigkeit der Darstellung betrifft, vor allen der Vorzug gebührt, will ich doch über eine Synthese berichten, die mir durch Condensation von *o*-Toluidin mit Glyoxal durchzuführen gelang, weil ich der Ansicht bin, dass sie wenigstens in theoretischer Beziehung einiges Interesse in Anspruch nehmen dürfte.

Der einfache Vorgang der Reaction, die nur auf einer Wasserabspaltung beruht, lässt sich durch folgende allgemeine Gleichung ausdrücken:

```
      H                                       H    H
      .      H                                .    .
      C      .                                C    C
H.C //  \ C/  C : |H2| : C.H          H.C //  \  /  \\ C.H
   |     ||    +  | O|               =    |    |C|    |      + 2H2O
H.C \\  / C\      | O|    |           H.C \\  / |C| //C.H
      C       N : |H2| : C.H              C    N
      .                                   .
      H                                   H
```

Vermuthlich bildet sich hiebei intermediär durch einmalige Wasserabspaltung zunächst der *o*-Amidozimmtaldehyd, der sich dann weiter, wie bereits Baeyer und Drewsen[1] angaben, zu Chinolin condensirt.

[1] Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, Bd. 1

Was nun die Wahl des wasserentziehenden Agens betrifft, so habe ich nach Anwendung der gewöhnlich gebräuchlichen Mittel gefunden, dass wässerige Natronlauge allen anderen vorzuziehen ist. Die Versuche mit concentrirter $H_2SO_4$, sowie mit geschmolzenem $ZnCl_2$, letzteres sowohl in concentrirter alkoholischer Lösung angewendet, als in pulverförmigem Zustande mit den Ausgangsmaterialien im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, gaben zwar kein negatives Resultat, doch war die Ausbeute infolge der reichlichen Harzbildung eine ungünstige und will ich nur jene Operation anführen, welche möglichst gute Resultate lieferte.

20 *g* Glyoxal[1] werden in einem circa 200 *g* fassenden Kolben mit 50 *g* *o*-Toluidin[2] übergossen und auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Lösung desselben erwärmt. Hierauf werden 25 *g* wässeriger Natronlauge (1:2) hinzugefügt, der Kolben mit einem Rückflusskühler in Verbindung gesetzt und, um die Reaction vollständig zu Ende zu führen, durch circa $1^1/_2$ Stunden im Ölbade auf 150° erwärmt. Den Überschuss an Toluidin habe ich angewendet, um das leichte Verharzen, welches bei molecularen Mengen, sowie bei Glyoxalüberschuss nicht zu vermeiden ist, hintanzuhalten. Nun wird der dunkelbraun gefärbte Kolbeninhalt, der den charakteristischen Chinolingeruch besitzt, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und der alkalischen Flüssigkeit das Basengemenge durch Ausschütteln mit Äther vollständig entzogen. Der ätherische Auszug wird behufs Entwässerung mit festem Ätzkali durch mehrere Tage stehen gelassen und der Äther nach dem sorgfältigen Abgiessen durch Destillation aus dem Wasserbade entfernt. Das restirende Gemenge von Chinolin und Toluidin wird der fractionirten Destillation unterworfen und das zwischen 225°—240° übergehende Product, welches noch Spuren von Wasser zurückhält, nach dem Stehenlassen mit geschmolzenem Ätzkali einigemale fractionirt. Nach dreimaliger Destillation

[1] Dasselbe habe ich mir nach der von Forcrand (Bull. 41, 240 [1884], Ann. ch. 11, 433 [1881]) angegebenen Methode aus Paraldehyd dargestellt und gereinigt.

[2] Das käufliche reine Toluidin habe ich fractionirt und das zwischen 196°—198° übergehende Product verwendet.

erhält man ein farbloses Öl, das zwischen 226° und 228° i geht und den penetranten, charakteristischen Chinolinge besitzt. Die Ausbeute an Rohchinolin beträgt circa 35—‹ der von der Theorie geforderten Menge.

Zur Identificirung habe ich zunächst aus einer kle Menge des reinen Productes das Pikrat dargestellt, indem die alkoholische Lösung mit einer gesättigten alkoholis Pikrinsäurelösung versetzte, worauf sich das schwer lös Salz bald ausschied. Der krystallinische Niederschlag heissem Alkohol umkrystallisirt, lieferte kleine gelbe Na die zerrieben und auf einer Thonplatte getrocknet den Schr punkt 202—203° zeigten.

Die Platindoppelverbindung wurde durch Fällung der sauren Base mittelst Platinchlorid in der Kälte erzeugt und d Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Die orangerothen Nädelchen lieferten, mit etwas Alk und Äther gewaschen und zwischen doppeltem Filtrirp gepresst zur Analyse verwendet, folgendes Resultat:

0·4125 *g* Platinsalz verloren nach dem Trocknen im To bade 0·0212 *g* $H_2O$ und hinterliessen nach dem Gl 0·1141 *g* Pt.

Daher:

| | Berechnet für $(C_9H_7N)_2H_2PtCl_6+2H_2O$ | Gefunden |
|---|---|---|
| $2H_2O$ ..... | 5·09 | 5·13 |
| Pt ........ | 28·00 | 27·66 |

Die Elementaranalyse des zwischen 226 und 228° i gegangenen Productes gab folgendes Resultat:

0·2355 *g* Substanz lieferten 0·7212 *g* $CO_2$ und 0·1121 *g*
0·3011 *g* gaben 29·6 $cm^3$ N bei 16° und 744·5 *mm*.

Daher:

| | Berechnet für $C_9H_7N$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C .......... | 83·73 | 83·52% |
| H ......... | 5·42 | 5·29 |
| N ......... | 10·86 | 11·23 |

Ob es nun möglich ist, mittelst dieser Methode durch Anwendung von α-Diketonen oder α-Ketonsäuren, letztere in Form ihrer Ester, statt des Glyoxals zu im Pyridinkern substituirten Chinolinderivaten zu gelangen, werden meine Versuche, womit ich gegenwärtig beschäftigt bin, zeigen und hoffe ich in kurzer Zeit darüber berichten zu können.

---

# SITZUNGSBERICHTE

DER

# KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

## MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIII. BAND. V. HEFT.

## ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

## XII. SITZUNG VOM 4. MAI 1894.

Der Secretär legt das erschienene Heft III (März 1894) des 15. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach übersendet eine Abhandlung von Prof. Dr. G. Jaumann in Prag: »Zur Kenntniss des Ablaufes der Lichtemission«.

Das w. M. Herr Prof. L. Pfaundler übersendet eine Arbeit aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität in Graz von Prof. Dr. F. Streintz: »Über die thermochemischen Vorgänge im Secundärelemente«.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. C. Freiherr v. Ettingshausen in Graz übersendet eine Abhandlung: »Zur Theorie der Entwicklung der jetzigen Floren der Erde aus der Tertiärflora«.

Das c. M. Herr emerit. Prof. M. Willkomm übersendet zwei Arbeiten von Dr. Wilhelm Sigmund in Prag, betitelt:

1. »Einfluss des Magnetismus auf das Pflanzenwachsthum« (Vorläufige Mittheilung);

2. »Über die Wirkung gasförmiger, flüssiger und fester Körper auf die Keimung«.

Herr P. C. Puschl, Stiftscapitular in Seitenstetten, übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Folgerungen aus Amagat's Versuchen«.

Herr Max Jüllig, dipl. Ingenieur und Privatdocent an der k. k. technischen Hochschule in Wien, übersendet eine Abhandlung mit dem Titel: »Über die Gestalt der Kraftlinien [illegible]«.

Herr Alfred J. Ritter v. Dutczyński in Wien übersendet ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität mit der Aufschrift: »Beschreibung und Begründung einer Neuerung an Bremsen«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. C. Claus überreicht eine Mittheilung: »Über die Herkunft der die Chordascheide der Haie begrenzenden äusseren Elastica«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht zwei von Herrn Professor Dr. Guido Goldschmiedt übersendete Arbeiten aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag:

1. »Über das Scoparin.« (II. Abhandlung), von G. Goldschmiedt und F. v. Hemmelmayr.
2. »Notiz über das Verhalten des Trimethylgallussauren Calciums bei der trockenen Destillation«, von stud. phil. Hugo Arnstein.

Ferner überreicht Herr Hofrath Lieben eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit: »Synthese des Isochinolins und seiner Derivate« I., von Dr. C. Pomeranz.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang überreicht eine Abhandlung von Herrn Regierungsrath Director Dr. J. M. Eder und E. Valenta in Wien unter dem Titel: »Absorptionsspectren von farblosen und gefärbten Gläsern mit Berücksichtigung des Ultraviolett«.

Herr Prof. Dr. Ed. Lippmann in Wien überreicht eine von ihm in Gemeinschaft mit Herrn F. Fleissner ausgeführte Arbeit: »Über den Einfluss verdünnter Salzsäure auf Chinabasen.«

---

# Notiz über das Verhalten des trimethylgallussauren Calciums bei der trockenen Destillation

von

stud. phil. **Hugo Arnstein.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Goldschmiedt sollte ich bei einer grösseren Anzahl von aromatischen Methyläthersäuren untersuchen, ob bei der trockenen Destillation der Kalksalze die Zersetzung in analoger Weise erfolge, wie es von Goldschmiedt und Herzig bei der Anissäure, von Heinisch bei der Veratrumsäure und Diäthylprotokatechusäure beobachtet worden ist, d. h. ob als Hauptproduct der Zersetzung der Ester der betreffenden Äthersäure entstehe.

Es wurde zunächst die Trimethylgallussäure in dieser Richtung studirt, und da ich genöthigt bin das Laboratorium schon jetzt zu verlassen, so erlaube ich mir kurz die mit dieser Säure erhaltenen Resultate mitzutheilen, während die mit Methoxynaphtoesäuren begonnenen Versuche von anderer Seite zu Ende geführt werden sollen.

Die Trimethylgallussäure wurde nach Will's[1] Angaben dargestellt, indem zuerst Gallussäure durch Einleiten von Salzsäure in die methylalkoholische Lösung, in den Methylester überführt, dieser dann durch Erhitzen mit Jodmethyl und Kali in methylalkoholischer Lösung in den Trimethylgallussäuremethylester verwandelt wurde.

---

[1] Ber. der Deutschen chem. Ges., XXI, 2022.

Das erhaltene Präparat zeigte den von Will beobachteten Schmelzpunkt (81°); es wurde mit alkoholischer Kalilauge verseift und die freie Säure nach Zusatz von Wasser und Verjagen des Alkohols mit Schwefelsäure ausgefällt. Nach entsprechender Reinigung erhielt ich die Trimethylgallussäure, wie Will vom Schmelzpunkt 167°.

Das Kalksalz wurde durch Kochen der wässrigen Lösung der Säure mit Calciumcarbonat bereitet. Nach dem Abfiltriren des überschüssigen Carbonats wurde die Salzlösung eingeengt; nach einiger Zeit krystallisirte aus der concentrirten Flüssigkeit das Kalksalz aus; dasselbe ist in Wasser sehr leicht löslich; aus der Mutterlauge wurde durch Eindampfen zur Trockene der Rest gewonnen.

0·3772*g* des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0·0450*g* Calciumoxyd.

In 100 Theilen

| | Gefunden | Berechnet für $[(CH_3O)_3C_6H_2.COO]_2Ca$ |
|---|---|---|
| Ca ........ | 8·53 | 8·66 |

Das Salz krystallisirt wie aus nachstehender Bestimmung hervorgeht mit $1^1/_2$ Molekülen Krystallwasser.

0·5548*g* lufttrockene Substanz verloren bei 110° 0·0297*g* an Gewicht.

In 100 Theilen

| | Gefunden | Berechnet für $[(CH_3O)_3.C_6H_2.COO]_2Ca+1^1/_2H_2O$ |
|---|---|---|
| $H_2O$.... | 5·35 | 5·52 |

Das Kalksalz wurde scharf getrocknet und aus einer ter Meer'schen Retorte destillirt, solange noch etwas überging. Das Destillat bestand aus einem dunkelbraunen Öle, welches nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrte. Es wurde in Äther gelöst und die Lösung mit verdünnter Natronlauge geschüttelt: die alkalische Lösung musste demnach die sauren, die davon getrennte ätherische, die indifferenten Zersetzungsproducte enthalten. Der Rückstand der ätherischen Lösung wurde aus

einem Retörtchen destillirt; das Destillat war gelblich gefärbt und erstarrte zu einer krystallinischen von einem röthlichgelben Öle durchtränkten Masse, welches auf dem Saugfilter und schliesslich durch scharfes Pressen entfernt werden konnte; der krystallinische Presskuchen wurde durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol völlig farblos erhalten; die Substanz hatte den Schmelzpunkt (81°) und die Zusammensetzung des Trimethylgallussäuremethylesters.

0·2263 *g* Substanz lieferten 0·4890 *g* Kohlensäure und 0·1283 *g* Wasser.

In 100 Theilen

| | Gefunden | Berechnet für $(CH_3O)_3C_6H_2CO_2CH_3$ |
|---|---|---|
| C........ | 58·84 | 58·41 |
| H........ | 6·30 | 6·19 |

Bei der Verseifung des Esters wurde, nach dem Ansäuern der Flüssigkeit, durch Äther eine Säure entzogen, die sich bei 164° verflüssigte, nach nochmaligem Umkrystallisiren aber den Schmelzpunkt 167°, welcher der reinen Trimethylgallussäure eigen ist, zeigte. Das von dem Ester abgesaugte Öl, welches nach einiger Zeit ebenfalls zum grossen Theile erstarrte, wurde, um es von darin aufgelöstem Ester zu befreien, mit Kalilauge gekocht, die alkalische Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand vom Äther erstarrte und schmolz bei 43°, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist bei 46°. Will[1] gibt als Schmelzpunkt des Trimethylpyrogallols 47° an. Aus der alkalischen Lösung des Rohdestillates wurde nach dem Ansäuern, durch Äther eine geringe Menge eines braunen Öles extrahirt, das deutlichen Kreosotgeruch hatte und welches bei der Destillation neben flüssigen eine geringe Menge bei 50° schmelzender und um 250° siedender Substanz lieferte, die wohl Dimethylpyrogallol gewesen sein dürfte. Leider ging die kleine verfügbare Quantität durch einen Unfall verloren, so dass diese auf der Übereinstimmung des Siede- und Schmelz-

[1] Ber. der Deutschen chem. Ges., XXI, 607.

punktes sich stützende Vermuthung nicht auch durch d
Cörulignonreaction controlirt werden konnte.

Aus dem Destillationsrückstand, der im wesentlichen a
Calciumcarbonat und Kohle bestand, konnte nichts iso
werden.

Wie in den ähnlichen untersuchten Fällen ist auch bei d
trockenen Destillation des trimethylgallussauren Kalkes d
Methylester der Trimethylgallussäure das in vorwiegen
Menge gebildete Zersetzungsproduct.

# Synthese des Isochinolins und seiner Derivate

(I. Mittheilung)

von

Dr. **C. Pomeranz.**

Aus dem chemischen Universitätslaboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben in Wien.

In einer vor Jahresfrist veröffentlichten kurzen Notiz (Sitzungsb. der kais. Akad. der Wissensch. vom 2. März 1893) habe ich gezeigt, dass man zu dem von Hoogewerff und van Dorp entdeckten Isochinolin, welches durch die Untersuchungen von Goldschmiedt, Roser, Perkin und Freund als Stammsubstanz einiger wichtiger Alkaloide erkannt worden ist, gelangen kann, wenn man Benzaldehyd mit Amidoacetal condensirt und das Condensationsproduct (Benzylidenamidoacetal) mit concentrirter Schwefelsäure behandelt.

I. $C_6H_5-CHO + H_2N-CH_2-CH(O-C_2H_5)_2 = C_6H_5-CH=N-CH_2-CH(O-C_2H_5)_2$

Benzaldehyd — Amidoacetal — Benzylidenamidoacetal

II. $C_6H_5-\overset{H}{C}=N-CH_2-CH(O-C_2H_5)_2 = C_9H_7N + 2\,C_2H_5OH$

Benzylidenamidoacetal — Isochinolin.

## XII. SITZUNG VOM 4. MAI 1894.

Der Secretär legt das erschienene Heft III (März 1894) des 15. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach übersendet eine Abhandlung von Prof. Dr. G. Jaumann in Prag: »Zur Kenntniss des Ablaufes der Lichtemission«.

Das w. M. Herr Prof. L. Pfaundler übersendet eine Arbeit aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität in Graz von Prof. Dr. F. Streintz: »Über die thermochemischen Vorgänge im Secundärelemente«.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. C. Freiherr v. Ettingshausen in Graz übersendet eine Abhandlung: »Zur Theorie der Entwicklung der jetzigen Floren der Erde aus der Tertiärflora«.

Das c. M. Herr emerit. Prof. M. Willkomm übersendet zwei Arbeiten von Dr. Wilhelm Sigmund in Prag, betitelt:

1. »Einfluss des Magnetismus auf das Pflanzenwachsthum« (Vorläufige Mittheilung);
2. »Über die Wirkung gasförmiger, flüssiger und fester Körper auf die Keimung«.

Herr P. C. Puschl, Stiftscapitular in Seitenstetten, übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Folgerungen aus Amagat's Versuchen«.

Herr Max Jüllig, dipl. Ingenieur und Privatdocent an der k. k. technischen Hochschule in Wien, übersendet eine Abhandlung mit dem Titel: »Über die Gestalt der Kraftlinien eines magnetischen Drehfeldes«.

Schicht getrennt werden kann; den Rest gewinnt man aus der wässerigen Lösung, welche stets etwas Ammoniak enthält, durch Ausschütteln mit Äther. Die Ausbeute an vollkommen reinem Isochinolin beträgt gegen 50% der theoretisch berechneten.

Die Eigenschaften des auf die angegebene Weise dargestellten Isochinolins stimmen mit den von seinen Entdeckern Hoogewerff und van Dorp angegebenen auf das Beste überein. Die Base siedet bei 240—41° und erstarrt bei 0° zu einer weissen krystallinischen Masse, die bei Zimmertemperatur schmilzt.

Die Analyse derselben ergab folgendes Resultat:

0·1921 *g* Substanz lieferten 0·5880 *g* $CO_2$ und 0·0960 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_9H_7N$ |
|---|---|---|
| C........ | 83·27 | 83·72 |
| H........ | 5·54 | 5·43 |

Zur weiteren Identification wurden ausser dem in meiner ersten Notiz bereits angeführten Platindoppelsalz noch einige andere besonders charakteristische Verbindungen dargestellt und analysirt.

### Das primäre Sulfat.

Durch Auflösen der Base in einem kleinen Überschuss von verdünnter Schwefelsäure, Eindampfen und Umkrystallisiren aus 90% Alkohol gewonnen. Das Salz zeigte den von Hoogewerf und van Dorp angegebenen Schmelzpunkt 206° C.

Die Schwefelsäurebestimmung ergab das von der Theorie geforderte Resultat.

0·4817 *g* Salz lieferten 0·4958 *g* $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $(C_9H_7N).H_2SO_4$ |
|---|---|---|
| $H_2SO_4$... | 43·29 | 43·17 |

Das Jodäthylat.

Erhalten durch Zusammenbringen einer alkoholischen Lösung des Isochinolins mit Jodäthyl und Fällen durch Äther. Nach dem Umkrystallisiren wurde der Schmelzpunkt von 147° C. beobachtet. Hoogewerff und van Dorp geben 148° an.

Eine in dem Salze vorgenommene Jodbestimmung ergab die vorauszusehenden Zahlen.

0·2579 *g* Jodäthylat lieferten 0·2116 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $(C_9H_7N)C_2H_5J$ |
|---|---|---|
| J ........ | 44·32 | 44·48 |

Aus dem Filtrate vom Jodsilber wurde (nach Gabriel) nach Entfernung des überschüssigen Silbers durch Salzsäure mittelst Platinchlorid das Platindoppelsalz

des Chloräthylats

gefällt.

0·1535 *g* dieses Salzes lieferten nach dem Glühen 0·0414 *g* Platin.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $[C_9H_7N(C_2H_5)]PtCl_6$ |
|---|---|---|
| Pt ....... | 26·97 | 26·89 |

---

Ebenso wie Benzaldehyd condensiren sich mit Amidoacetal noch viele andere aromatische Aldehyde. Bisher habe ich die Condensationsproducte von Salicylaldehyd, Paraoxybenzaldehyd, Methylsalicylaldehyd, Methylanilin und Piperonal dargestellt. Einige dieser Verbindungen sind im Vacuum unzersetzt destillirende Flüssigkeiten, das aus Paraoxybenzaldehyd erhaltene Condensationsproduct ein schön krystallisirender Körper. Ich bin gegenwärtig damit beschäftigt, diese Verbindungen in die entsprechenden Isochinolinderivate überzuführen.

**α-Methylisochinolin.**

Nachdem ich beim Isochinolin so günstige Resultate erzielt hatte, lag der Gedanke nahe, die Synthese des im Pyridinkern substituirten Methylisochinolins aus Acetophenon und Amidoacetal zu versuchen.

$C_6H_5-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}O + H_2N-CH_2-CH(O-C_2G_5)(O-C_2H_5) = $ ($\alpha$-Methylisochinolin: $C_6H_4$ mit $\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=N-CH=\underset{H}{C}$) $+ H_2O + 2\,C_2H_5OH$

Acetophenon Amidoacetal α Methylisochinolin

Thatsächlich erhielt ich auch den erwarteten Körper, jedoch in viel schlechterer Ausbeute als das Isochinolin (kaum 15% der Theorie). Der Grund, weshalb das Resultat in diesem Falle so ungünstig ist, liegt darin, dass das Acetophenon sich nicht wie Benzaldehyd mit Amidoacetal condensirt. Ich war daher bemüssigt, die Schwefelsäure auf das Gemenge dieser beiden Verbindungen einwirken zu lassen; ein für den Verlauf der Reaction sehr ungünstiger Umstand.

Moleculare Mengen von Amidoacetal und Acetophenon wurden mit der vierfachen Gewichtsmenge Schwefelsäure vorsichtig unter Kühlung vermischt und hierauf über freier Flamme bis zum heftigen Schäumen erhitzt.

Nach dem Erkalten des Reactionsgemisches wurde zur Abscheidung der Base ebenso verfahren, wie ich dies oben beim Isochinolin angegeben habe.

Das α-Methylisochinolin, welches mit dem von Le Blanc aus Methylhomophtalimid dargestellten γ-Methylisochinolin isomer ist, stellt eine farblose in Wasser untersinkende Flüssigkeit dar, die bei 248° uncorr. siedet.

Der Geruch der Base liegt in der Mitte zwischen dem des Pyridins und Chinolins.

Die Analyse derselben ergab folgendes Resultat:

0·1290 *g* Substanz lieferten 0·3961 *g* $CO_2$ und 0·0736 *g* Wasser.
0·1830 *g* Substanz lieferten bei der nach Dumas vorgenommenen Stickstoffbestimmung 16·5 *cm*$^3$ Stickstoff bei 24° C. und Ba. 742·3 *mm*.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{10}H_9N$ |
|---|---|---|
| C........ | 83·74 | 83·92 |
| H........ | 6·35 | 6·29 |
| N........ | 9·83 | 9·79 |

Da ich nur über geringe Quantitäten des Körpers verfügte, habe ich zur Charakterisirung desselben bloss die folgenden Verbindungen dargestellt.

α-Methylisochinolinchloroplatinat,

erhalten durch Fällen der salzsauren Lösung der Base mit Platinchlorid. Das Salz stellt hellrothe Prismen dar, die in Wasser sehr schwer löslich sind und krystallisirt mit 4 Molekülen Wasser.

0·4165 *g* des Doppelsalzes verloren bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet 0·0382 *g* an Gewicht.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $(C_9OH_{10}N)_2PtCl_6+4H_2O$ |
|---|---|---|
| $H_2O$ ..... | 9·17 | 9·39 |

Das wasserfreie Doppelsalz schmilzt bei 210° unter Aufschäumen.

Aus 0·3783 *g* desselben wurden 0·1057 *g* Platin erhalten.

In 100 Theilen wasserfreien Salzes

| | Gefunden | Berechnet für $(C_{10}H_{10}N)_2PtCl_6$ |
|---|---|---|
| Pt ....... | 27·94 | 27·97 |

## Das primäre Sulfat.

Die Verbindung wurde auf dieselbe Weise dargestellt wie das entsprechende Isochinolinsalz. Sie bildet flache farblose Prismen, ist in Alkohol noch schwerer löslich als das saure Isochinolinsulfat und schmilzt bei 246—47°.

Die Schwefelsäurebestimmung ergab die von der Theorie geforderten Zahlen.

0·2117 *g* Sulfat lieferten 0·3016 *g* Bariumsulfat.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $(C_{10}H_9N)H_2SO_4$ |
|---|---|---|
| $H_2SO_4$ .... | 40·69 | 40·66 |

## Das Dichromat.

Ich erhielt dieses Salz durch Fällen einer wässerigen Lösung des vorher beschriebenen mit Kaliumdichromat. Es krystallisirt in gelbrothen Prismen, die in Wasser schwer löslich sind und zersetzt sich bei 145°.

Eine in dem Salze vorgenommene Chromoxydbestimmung lieferte das erwartete Resultat.

Aus 0·0714 *g* Substanz wurden 0·0212 *g* Chromoxyd erhalten.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $(C_{10}H_{10}N)_2Cr_2O_7$ |
|---|---|---|
| $Cr_2O_3$ .... | 29·83 | 30·28 |

# Über das Scoparin

(II. Abhandlung)

von

**Guido Goldschmiedt** und **Franz v. Hemmelmayr.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Mit 1 Textfigur.)

In unserer ersten Abhandlung[1] über den im Titel genannten Pflanzenstoff haben wir nachgewiesen, dass demselben nicht die ihm von Stenhouse zugeschriebene Molecularformel $C_{21}H_{22}O_{10}$ zukommt, sondern dass dessen Zusammensetzung durch $C_{20}H_{20}O_{10}$ richtig ausgedrückt werde. Es gelang der sichere Nachweis Einer Hydroxylgruppe und Einer Methoxylgruppe im Molekül Scoparin; ferner wurde gefunden, dass der schon von Stenhouse durch Kochen von Scoparin mit Alkohol entstehende unlösliche Körper, den dieser Forscher, ohne ihn analysirt zu haben, als »unlösliche Modification« bezeichnet hatte, krystallisirt sei und thatsächlich dieselbe Zusammensetzung habe, die wir für Scoparin ermittelt haben. Es wurde auch festgestellt, dass Scoparin beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure eine Veränderung in seiner Zusammensetzung erfahre, die der Abspaltung von zwei Molekülen Wasser entsprechen würde.

Wir haben diese Studien fortgesetzt und theilen nun die Resultate derselben mit, trotzdem die Frage nach der Structur des Scoparins noch nicht vollständig gelöst erscheint.

---

1 Monatshefte für Chemie, Bd. 14, S. 202.

**Acetylscoparin.**

Durch zehnstündiges Kochen von bei 105° getrocknetem Scoparin mit einem grossen Überschusse von Essigsäureanhydrid unter Zusatz von entwässertem Natriumacetat haben wir eine schön krystallisirende weisse Acetylverbindung erhalten und dieselbe in der ersten Abhandlung beschrieben. Durch ein Versehen ist die Angabe des Schmelzpunktes der reinen Substanz damals unterblieben. Derselbe ist nicht sehr scharf zu beobachten; bei 242° fängt die Substanz zu sintern an und schmilzt zwischen 255—256° unter beginnender Zersetzung.

Herr Blumrich, Assistent am mineralogischen Institute der Universität, hat sich der Mühe unterzogen, die Substanz krystallographisch zu untersuchen. Indem wir ihm hiefür auch an dieser Stelle danken, theilen wir im Nachstehenden die uns zur Verfügung gestellten Resultate mit:

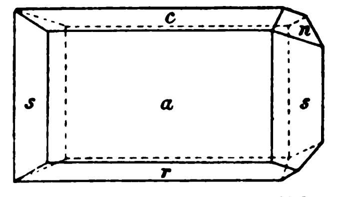
»Krystallsystem: monoklin hemimorph.

$$a:b:c = 0\cdot8738:1:1\cdot3454$$

$$s = 77°59'.$$

Es wurden Kryställchen von zwei Krystallisationen untersucht. Die gelblich gefärbten Kryställchen der unreinen Substanz sind nach der Symmetrieaxe nadelförmig gestaltet und bieten folgende Combination dar: $a(100).r(\bar{1}01).s(110).c(001)$. Die Flächen der letzten Form sind stets sehr schmal und fehlen oft ganz. Der Umstand, dass diese Kryställchen nach der gewählten Aufstellung immer mit dem linken Ende der Symmetrieaxe aufgewachsen und nur am rechten Ende frei ausgebildet sind, deutet auf Hemimorphie hin.

Die Kryställchen der reinen Substanz sind farblos, kurz säulchenförmig, wenn sie, wie gewöhnlich, mit dem einen, und zwar wiederum dem linken Ende der Symmetrieaxe aufsitzen, kurz tafelig nach $a(100)$, wenn sie frei entwickelt sind. Sie erscheinen in der Combination von




$$a(100).c(001).r(\bar{1}01).s(110).n(011).$$

Da an den ringsum ausgebildeten Krystallen die Flächen des Domas *n*(011) stets nur an der rechten Seite der Täfelchen sichtbar waren, während an der linken Seite derselben bloss die Flächen von *s*(110) beobachtet wurden, so kann die Hemimorphie der Krystalle als erwiesen gelten.

| | Gemessen | Berechnet |
|---|---|---|
| $a:c = 100:001$ | $= 78° \ 5'$ | 77°59′ |
| $a:n = 100:011$ | $= 80 \ 48$ | 80 53 |
| $a:r = 100:10\bar{1}$ | $= 65 \ 43$ * | — |
| $a:s = 100:110$ | $= 52 \ 57$ | 52 46 |
| $c:n = 001:011$ | $= 40 \ 42$ | 40 31 |
| $c:r = 001:\bar{1}01$ | $= 36 \ 18$ * | — |
| $c:s = 001:110$ | $= 82 \ 25$ | 82 45 |
| $n:r = 011:\bar{1}01$ | $= 52 \ 19$ | 52 13 |
| $n:s = 011:110$ | $= 53 \ 18$ | 52 11 |
| $r:s = \bar{1}01:\bar{1}10$ | $= 75 \ 30$ | 75 35 |
| $s:s = 110:\bar{1}10$ | $= 74 \ 28$ * | — |

Zur Berechnung des Axenverhältnisses dienten unmittelbar die mit * bezeichneten Winkel. Die Flächen des Prismas *s*(110) waren durch Vicinalflächen sehr gestört, und daraus erklären sich die beiden erheblichen Unterschiede zwischen den gemessenen und berechneten Werthen der Winkel $c:s$ und $n:s$.

Eine ausgesprochene Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet. Die Ebene der optischen Axen liegt senkrecht zur Symmetrieebene.

Auf der Tafelfläche *a*(100) tritt die erste positive Mittellinie nur wenig schief aus, indem sie mit der Flächennormalen bloss einen Winkel von $15^1/_2°$ einschliesst, und zwar findet auf 100 die Abweichung gegen die Kante $100:10\bar{1}$ hin statt. Der scheinbare Axenwinkel ist gross, die Scheitel der Hyperbeln kommen in der 45°-Stellung bereits ausserhalb des Gesichtsfeldes zu liegen.

Die Dispersion ist horizontal, deutlich $\rho < v$.«

Wir hatten seinerzeit,[1] um die Anzahl der Acetyle zu ermitteln, welche in das Scoparinmolekül eingetreten sind, da

---

[1] I. Abhandlung, S. 214.

die Analyse des Acetylproductes hierüber keinen Aufschluss geben konnte, dasselbe mit Kalilauge verseift, nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure die gebildete Essigsäure, zuletzt im Wasserdampfstrom, abdestillirt und ihre Quantität durch Titration ermittelt; diesem Versuche, welcher ergab, dass Ein Acetyl (gefunden 9·43, berechnet 9·31%) eingetreten war, war selbstverständlich die Beobachtung vorausgegangen, dass Scoparin mit Lauge von derselben Concentration in gleicher Weise behandelt, kein saures Destillat gebe. Wir haben schon in der ersten Abhandlung darauf hingewiesen, dass die Thatsache, dass Monoäthylscoparin sich in Alkalien löse und mit Eisenchlorid, wenn auch nicht sofort, eine Farbenreaction liefere, dafür spreche, dass im Scoparin mehr als eine Hydroxylgruppe enthalten sei.

Die angebliche Monoacetylverbindung löst sich, wie ebenfalls bereits angegeben worden ist, nicht in kalten Alkalien und reagirt nicht mit Eisenchlorid.

Wir kamen bald zur Einsicht, dass dieser scheinbare Widerspruch vielleicht in leichter Weise beseitigt werden konnte, wenn in der Art und Weise der Acetylbestimmung ein das Resultat beeinflussender principieller Fehler unterlaufen wäre, und wir vermutheten, dass dieser Fehler in der allzu vorsichtigen Verseifung des Acetylscoparins gelegen sein konnte. In der That hatten wir, um die mögliche Bildung saurer flüchtiger Producte aus dem Scoparin selbst möglichst hintanzuhalten, zur Verseifung möglichst verdünnte Lauge verwandt und gerade nur so lange gekocht, bis die Acetylverbindung in Lösung gegangen war. Es ist klar, dass dies geschehen konnte, sobald auch nur Eine Acetylgruppe verseift war. Um nun die Richtigkeit dieses Gedankenganges zu prüfen, haben wir zunächst eine Acetylbestimmung unter Anwendung von 6—7% Kalilauge und etwas länger andauerndem Kochen, als zur vollständigen Lösung erforderlich war, ausgeführt. Die Bestimmung ergab 15·5% Acetyl, während Einem Acetyl 9·31% entsprechen. Dieses Resultat schien die Berechtigung unseres Zweifels zu bestätigen, und wir haben daher für die weiteren Bestimmungen noch concentrirtere Laugen in Verwendung genommen, und zwar circa 40procentige, aus Natrium bereitete

Natronlauge und diese länger einwirken lassen. Zunächst musste jedoch untersucht werden, wie sich Scoparin selbst bezüglich der Bildung flüchtiger Säuren unter solchen Verhältnissen verhalte.

0·5311 *g* Scoparin gaben nach halbstündigem Kochen mit 40% Natronlauge und Ansäuern mit Phosphorsäure ein saures Destillat, welches zur Neutralisation 2·9 $cm^3$ Natronlauge (1 $cm^3$ = 0·004097 *g* NaOH) verbrauchte.
Dies entspricht, als Essigsäure berechnet:

In 100 Theilen:

| | Gefunden |
|---|---|
| Acetyl ........ | 2·45 |

Obwohl wir aus diesem Befunde schliessen konnten, dass uns die gleichartige Behandlung der Acetylverbindung kein sehr genaues Resultat in Bezug auf die Anzahl der Acetyle werde liefern können, haben wir doch die Bestimmung ausgeführt, nachdem wir berechnet hatten, dass selbst zwischen einem Hexa- und Heptaacetylproduct des Scoparins noch ein Unterschied im Acetylgehalt von nahezu 4%, also eine so grosse Differenz im Werthe sich ergebe, dass durch die sauren Zersetzungsproducte des Scoparins selbst eine wesentliche Beeinflussung der Schlussfolgerungen aus den Analysen nicht zu befürchten war.

I. 0·6915 *g* bei 120° getrocknete Substanz gaben ein saures Destillat, welches 63·6 $cm^3$ obiger Natronlauge verbrauchte.
II. 0·7929 *g* bei 120° getrockneter Substanz gaben ein saures Destillat, welches 73·2 $cm^3$ Natronlauge verbrauchte.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | Berechnet für den Gehalt von | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | 5 Acetyl | 6 Acetyl | 7 Acetyl |
| Acetyl .... | 40·51 | 40·67 | 34·13 | 38·39 | 42·15 |

Nach diesen Resultaten erscheint es am wahrscheinlichsten, dass s e c h s A c e t y l e abgespalten worden sind.

Wir haben jedoch selbstverständlich das Bedürfniss empfunden, den Nachweis mit grösserer Schärfe zu führen und daher noch eine ganze Reihe dahin zielender Versuche ausgeführt.

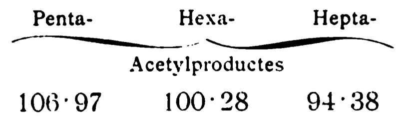
Die praktisch vollständige Unlöslichkeit des Acetylproductes in kaltem Wasser und selbst in verdünnter Essigsäure liess es geeignet erscheinen, durch Controle der Ausbeute des aus einer gewogenen Menge Scoparins erhaltenen Acetylproductes, die Anzahl der Acetyle, welche eingeführt werden, zu ermitteln.

Bei 120° getrocknetes Scoparin wurde mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron fünf Stunden gekocht, die Substanz nach dem Erkalten in Wasser gegossen, der sich nach einiger Zeit ausscheidende feste Kuchen nach theilweiser Neutralisation der Essigsäure mit Natronlauge, unter der Flüssigkeit fein zerrieben, auf ein bei 100° getrocknetes gewogenes Filter gebracht, gründlich mit kaltem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen bei 100° gewogen. Das Filtrat und die Waschwässer waren vollkommen farblos und färbten sich beim Kochen mit Kalilauge nicht gelb, wodurch bewiesen wird, dass weder unverändertes Scoparin, noch Acetylscoparin in Lösung war.

2·1475 *g* Substanz lieferten auf diese Weise behandelt 3·4458 *g* Acetylproduct.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| An Pentaacetylproduct | hätten | entstehen | müssen | 3·2213 *g*. |
| » Hexaacetylproduct | » | » | » | 3·4360 *g*. |
| » Heptaacetylproduct | » | » | » | 3·6508 *g*. |

Von der theoretischen Menge wären demnach, in Procenten ausgedrückt, entstanden, unter Voraussetzung der Bildung eines




106·97 100·28 94·38

Es macht also auch diese Bestimmung die Bildung eines Hexaacetylproductes im höchsten Grade wahrscheinlich.

Es wurde ferner eine Moleculargewichtsbestimmung auf kryoskopischem Wege im Eykman'schen Depressimeter gemacht. Der als Lösungsmittel angewandte Eisessig gestattete jedoch nur in einer einzigen Concentration zu beobachten, da die zweite zugesetzte Quantität Acetylscoparin sich selbst bei mässigem Erwärmen nicht mehr vollständig löste. (Constante für Eisessig = 39.)

| Gewicht des Lösungsmittels | Gewicht der Substanz | Concentration | Depression | Gefundenes Molecular-Gewicht | Berechnetes Moleculargewicht | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 5 Acetyl | 6 Acetyl |
| 11·993 | 0·3099 | 2·5840 | 0·162 | 622 | 630 | 672 |

Diese Bestimmung lässt es selbstverständlich unentschieden, ob fünf oder sechs Acetyle vorliegen. Aus der Lösung konnte das Acetylproduct unverändert, vollkommen weiss und mit dem gleichen Schmelzpunkte, wie früher beobachtet war, wiedergewonnen werden.

Wir haben nun auch versucht, nach der Siedemethode zu einem Resultate zu gelangen.

Lösungsmittel: Eisessig (Constante = 25·3).

| Gewicht des Lösungsmittels | Gewicht der Substanz | Concentration | Erhöhung | Gefundenes Moleculargewicht |
|---|---|---|---|---|
| I. 17·910 | 0·3981 | 2·2228 | 0·097 | 579 |
| II. » | 0·6694 | 3·7376 | 0·178 | 531 |
| III. » | 0·8699 | 4·8570 | 0·231 | 532 |

Diese Bestimmungen würden im besten Falle, das ist bei der grössten beobachteten Verdünnung die Gegenwart von nur vier Acetyl erweisen; der Umstand aber, dass das Moleculargewicht bei wachsender Concentration kleiner wird, sowie, dass die Lösung sich beim Kochen röthlichbraun färbte, und dass aus derselben das Acetylproduct nicht unverändert, sondern röthlich gefärbt und theilweise schmierig wiedergewonnen wurde, dass

es ferner schon unter 200° sich verflüssigte, zeigt, dass eine partielle Zersetzung der Substanz stattgefunden habe, und es ist demnach dem gefundenen Moleculargewichte Beweiskraft nicht zuzusprechen. Es war daher nothwendig, die Bestimmung unter Anwendung eines anderen Lösungsmittels zu wiederholen; wir haben Benzol gewählt, obwohl es für Acetylscoparin ein geringes Lösungsvermögen besitzt, und wie vorauszusehen die Siedepunktserhöhung nur bei Einer Concentration beobachtet werden konnte. (Constante für Benzol = 26·7.)

| | Gewicht des Lösungsmittels | Gewicht der Substanz | Concentration | Erhöhung | Gefundenes Moleculargewicht | Berechnetes Moleculargewicht für 6 Acetyle |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I. | 17·800 | 0·2247 | 1·2623 | 0·050 | 674 | 672 |
| II. | 18·656 | 0·1859 | 0·9965 | 0·039 | 682 | |

Diese Bestimmungen ergeben also genau das dem Hexaacetylscoparin zukommende Moleculargewicht, für welches die Acetylbestimmungen durch Destillation und die Resultate der quantitativen Synthese mit grösster Wahrscheinlichkeit sprechen und von dem auch das bei der kryoskopischen Methode in Eisessig erhaltene Resultat keine allzu grosse Abweichung zeigt. Trotzdem hielten wir es für erwünscht, weitere Belege für die Richtigkeit dieser Grösse beizubringen, und es wurden noch Moleculargewichtsbestimmungen in Phenol ausgeführt; diese erwiesen sich aber als ganz unbrauchbar; es berechneten sich aus den Beobachtungen die Moleculargewichte 272, 303, 301, also Grössen, welche sogar weit unter dem Moleculargewichte (420) des Scoparins selbst liegen. Dementsprechend zeigte sich die angewandte Substanz vollkommen zersetzt.

Schliesslich haben wir noch durch die Bestimmung des Methoxyls einen Anhaltspunkt für die Moleculargrösse des Acetylscoparins zu gewinnen versucht.

I. 0·6606 *g* bei 120° getrockneter Substanz gaben 0·1849 *g* Jodsilber.

II. 0·7150 *g* bei 120° getrockneter Substanz gaben 0·2070 *g* Jodsilber.

III. 0·7897 *g* bei 120° getrockneter Substanz gaben 0·2138 *g* Jodsilber.

IV. 0·7981 *g* bei 120° getrockneter Substanz gaben 0·2254 *g* Jodsilber.

V. 0·2186 *g* bei 120° getrockneter Substanz gaben 0·0673 *g* Jodsilber.

VI. 0·5964 *g* bei 120° getrockneter Substanz gaben 0·1720 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. |
| $O.CH_3$..... | 3·69 | 3·82 | 3·57 | 3·73 | 4·07 | 3·80 |

Diese Bestimmungen, welche mit Präparaten von verschiedener Darstellung mit ganz besonderer Sorgfalt ausgeführt worden sind, ergaben unter einander in recht befriedigender Übereinstimmung stehende Zahlen, welche aber alle offenbar zu niedrige Werthe darstellen, wie aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich:

| Gefunden im Mittel | Berechnet für Acetylscoparin | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Penta | Hexa | Hepta | Octo | Nono | Deka |
| 3·78 | 4·92 | 4·61 | 4·34 | 4·10 | 3·88 | 3·69 |

Wenn auch der procentische Fehler unter der durch das vorstehend mitgetheilte analytische Materiale gerechtfertigten Voraussetzung eines Hexaacetylproductes nicht übermässig gross erscheint, so ist doch der absolute Fehler viel grösser, als bei der so ausgezeichnete Resultate liefernden Zeisel-schen Methode vorzukommen pflegt.

Unsere Methoxylbestimmungen würden auf die Gegenwart von neun Acetylgruppen hinweisen, was durch die nach anderen Methoden ausgeführten Bestimmungen, sowie durch andere Erfahrungen, die im Folgenden mitgetheilt werden sollen, sehr unwahrscheinlich, wenn nicht ganz ausgeschlossen, erscheint.

Was übrigens die Eignung der Methoxylbestimmung zur Controle des Moleculargewichtes in unserem Falle betrifft, so möchten wir darauf aufmerksam machen, dass wir wohl berechtigt waren, hievon einen befriedigenden Erfolg zu erwarten,

was bei oberflächlicher Beurtheilung, wegen der geringen Differenzen der verschiedenen Acetylderivate im Procentgehalte an Methoxyl bezweifelt werden könnte; es wird dies aus einem Falle leicht ersichtlich werden, für welchen wir die theoretischen Quantitäten des zu erwartenden Jodsilbers für die verschiedenen Acetylproducte berechnet haben:

Bei der Bestimmung IV hätte die gewogene Menge Acetylproductes = 0·7981 *g*, welche uns nur 0·2254 *g* Jodsilber ergab, liefern müssen, wenn es enthielt

| | Acetyle | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| AgJ... | 0·2977 | 0·2791 | 0·2626 | 0·2481 | 0·2350 | 0·2233 |

Es ergibt sich daher für die gewogene Menge Substanz, selbst zwischen der Menge Jodsilber, die dieselbe als Nono- oder Dekaacetylderivat liefern müsste, eine Differenz von 0·0117 *g*, was bedeutend mehr ist, als die gewöhnlichen Fehler der Methoxylbestimmungen betragen.

Den Grund dieses Fehlers zu ermitteln oder ihn zu vermeiden, ist uns leider nicht gelungen,[1] doch wollen wir nicht unterlassen, darauf aufmerksam zu machen, dass auch die Methoxylbestimmung im Scoparin selbst uns seinerzeit Zahlen lieferte, die zwar keinen Zweifel über die Anzahl der Methoxylgruppen zuliessen, aber doch um nahezu Ein Procent unter dem berechneten Werthe lagen und mit einem absoluten Fehler von —0·017 *g*, beziehungsweise —0·016 *g* Jodsilber behaftet waren;

[1] Wir haben sämmtliche Methoxylbestimmungen, die in dieser Arbeit mitgetheilt sind, mit dem von Benedikt modificirten Apparate ausgeführt. Um dem Einwurfe zu begegnen, dass etwa die von der ursprünglichen Zeisel'schen etwas abweichende Versuchsanordnung weniger genaue Resultate ergebe, haben wir chemisch reine Veratrumsäure in demselben Apparate auf Methoxylgehalt untersucht.

0·2480 *g* Substanz gaben 0·6442 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $(CH_3O)_2.C_6H_3COOH$ |
|---|---|---|
| $O.CH_3$.... | 34·06 | 34·06 |

Es erscheint infolge der ausgezeichneten Übereinstimmung des gefundenen mit dem berechneten Methoxylgehalte obiges Bedenken nicht begründet.

hingegen haben die Methoxyl- plus Äthoxylbestimmungen im Äthylscoparin, sowie auch im acetylirten Äthylscoparin, wie nachstehend mitgetheilt werden soll, Zahlen geliefert, welche nur innerhalb der der Zeisel'schen Methode anhaftenden Fehlergrenzen von den theoretischen abweichen. Unsere Methoxylbestimmungen, welche den Moleculargewichtsbestimmungen, die vorstehend mitgetheilt sind, vorausgegangen waren, liessen uns wegen des grossen Vertrauens, welches die Zeisel'sche Methode für sich in Anspruch nehmen darf, den Fall in Erwägung ziehen, ob nicht etwa das Scoparin selbst ein höheres Moleculargewicht als der Formel $C_{20}H_{20}O_{10}$ entspricht, besitze; in der That lassen sich nahezu alle im Laufe unserer Untersuchungen gemachten analytischen Beobachtungen mit der Formel $C_{22}H_{22}O_{11}$ in ziemlich befriedigende Übereinstimmung bringen; das Acetylproduct wäre dann ein Heptaacetylproduct mit dem Moleculargewicht 756 und der gefundene Methoxylgehalt (im Mittel 3·78%) würde mit dem berechneten (4·10%) viel besser, wenn auch noch immer nicht gut stimmen. Gegen diese Annahme sprechen aber sämmtliche mit dem Scoparin und dessen Derivaten ausgeführten Moleculargewichtsbestimmungen. Wir verhehlen uns zwar nicht, dass diese wegen des grossen Moleküls und der daher geringen zur Beobachtung gelangenden Depressionen, beziehungsweise Erhöhungen, gewiss nicht sehr genaue Resultate erwarten lassen, immerhin dürften sie aber genügend verlässlich sein, um zwischen den Moleculargewichten für:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Scoparin | 420 | oder | 462, |
| Acetylscoparin | 672 | » | 756, |
| Äthylacetylscoparin | 658 | » | 742 |

die Entscheidung zu gestatten.

Man könnte daher in die Versuchung kommen, mit Schall[1] anzunehmen, dass das Methyl in einzelnen Fällen sich der Bestimmung nach Zeisel entziehen könne. Wir enthalten uns aber vorläufig in dieser Beziehung eine Ansicht auszusprechen, indem wir uns vorbehalten, auf diesen Gegenstand bei anderer Gelegenheit zurückzukommen.

---

[1] Ber. d. d. chem. Ges., XXVII, 527.

[illegible] sprechen die Resultate unserer Methoxylbestim- [illegible] der Zugrundelegung der Formel [illegible], einer für eine [illegible] gruppen, die größer ist als sechs, als für eine [illegible] zu bezeichnender [illegible] zur Zahl von sechs Methoxylen führen. Betrachten wir [illegible]

## Benzoylscoparin.

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | Berechnet für | |
|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | 5 Benzoyl | 6 Benzoyl |
| C ....... | 70·92 | 70·92 | 70·21 | 71·26 |
| H ....... | 4·20 | 4·14 | 4·25 | 4·21 |

Das analysirte Product entspricht daher in seiner Zusammensetzung einem Hexabenzoylscoparin.

Wir bemerken, dass wir bei dem Versuche der Darstellung eines Benzoylproductes nach der Methode von Baum-Baumann, selbst nach zweimaliger Behandlung mit Benzoylchlorid und Kaliumhydroxyd, die Benzoylirung nicht so weit treiben konnten. Die im Äusseren sich von dem beschriebenen Hexabenzoylproducte kaum unterscheidenden Präparate hatten einen kleineren Kohlenstoffgehalt, waren daher nicht vollkommen benzoylirt.

## Monoäthylscoparin.

Die Darstellung wurde entsprechend den in unserer ersten Abhandlung mitgetheilten Erfahrungen, wonach es gelang, ein Monoäthylscoparin zu isoliren, abgeändert, insoferne eine geringere Quantität Kaliumhydroxyd und Jodäthyl zur Anwendung kam.

20 *g* Scoparin wurden mit einer Lösung von 3 *g* Ätzkali (wasserfrei) in eineinhalb Liter Alkohol übergossen und 4 *g* Jodäthyl zugefügt. Beim Kochen färbt sich die Lösung dunkelgelb, während der gebildete intensiv gelbe Niederschlag, die schwer lösliche Kaliverbindung des Scoparins, allmälig in Lösung geht; es werden, sobald Neutralität eingetreten, noch 3 *g* Kalihydrat und 3 *g* Jodäthyl hinzugefügt und weiter gekocht; der gelbe Niederschlag ist nach sechsstündigem Kochen gelöst, die früher dunkelgelbe Lösung hellgelb. Es wurde weiter gekocht, wobei bald ein hellgelber krystallinischer Niederschlag zur Ausscheidung kam, der von der kochenden Lösung abfiltrirt, mit heissem Alkohol gewaschen, den Schmelzpunkt 270° zeigte und $6^1/_4$ *g* wog. Vom Filtrat wurde ein Theil des Alkohols abdestillirt, wodurch eine weitere Menge von abermals $6^1/_4$ *g* der Substanz, vom Schmelzpunkt 268°, ausgeschieden wurde.

Dem Filtrate hievon, wurden noch 2 *g* Kaliumhydroxyd und 5 *g* Jodmethyl zugesetzt und gekocht, dann ein Theil des Alkohols abdestillirt; es krystallisirt eine beträchliche Menge aus, die aber viel Jodkalium enthält. Zur Entfernung desselben wird mit Wasser behandelt; es entsteht ein zäher, schmierseifenähnlicher Leim; beim Kochen mit Wasser ballt sich bald ein flockiger, hellgelber Niederschlag zusammen, der abgesaugt und mit kochendem Wasser gewaschen wird, bis keine Jodreaction mehr eintritt.

Der Rückstand wog $5^1/_4$ *g*, sein Schmelzpunkt lag bei 262°. Es waren demnach aus 20 *g* Scoparin 17·75 *g* nahezu reines Äthylscoparin erhalten worden; aus den letzten Mutterlaugen, die stark verschmiert waren, liess sich nichts mehr gewinnen.

Wir haben die auf diesem Wege erhaltene Substanz, die schwer in Benzol, leichter in kochendem Eisessig löslich ist, nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol, wodurch der früher beobachtete Schmelzpunkt 272° (unter Gasentwicklung) erreicht wurde, mit nachstehendem Resultate analysirt:

0·2158 *g* Substanz gaben 0·4667 *g* Kohlensäure und 0·1070 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden[1] | Berechnet für $(C_2H_5).C_{20}H_{19}O_{10}$ |
|---|---|---|
| C | 58·98 | 58·93 |
| H | 5·51 | 5·36 |

Die Bestimmung von Methoxyl plus Äthoxyl lieferte folgende Zahlen:

0·3234 *g* Substanz gaben 0·3335 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $(OCH_3)(OC_2H_5)C_{19}H_{16}O_8$ |
|---|---|---|
| $O.CH_3+O.C_2H_5$ | 16·68 | 16·96 |

[1] Die in der Abhandlung I mitgetheilte Analyse dieser Substanz hatte ergeben C = 58·88, H = 5·63%.

Zu dem bereits in der ersten Abhandlung über das Äthylscoparin Gesagten sei ergänzend nachgetragen, dass es bei Wasserbadtemperatur Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung reducirt; zehnstündiges Kochen in alkoholischer Lösung bringt keine Veränderung hervor; es verhält sich demnach Äthylscoparin in dieser Beziehung verschieden vom Scoparin.

Bei dieser Darstellungsweise entsteht also neben untergeordneten Mengen schmieriger Producte als Hauptproduct in guter Ausbeute Monoäthylscoparin; bei Anwendung grösserer Quantitäten von Kalihydrat und Jodäthyl bildet sich nur wenig dieses Derivates, und es gelang aus dem Reactionsproduct sonst nichts Brauchbares zu isoliren, wie wir bereits in unserer ersten Mittheilung erwähnt haben. Wir werden übrigens die Versuche, höher äthylirte Scoparine zu erhalten, fortführen.

### Acetyläthylscoparin.

Äthylscoparin wurde mit einem grossen Überschusse von Essigsäureanhydrid unter Zusatz von entwässertem Natriumacetat fünf Stunden gekocht; nach dem Erkalten hatte sich ein Krystallkuchen ausgeschieden, der mit Wasser übergossen wurde. Nach längerem Stehen wurde die harte, röthliche Masse von der essigsauren Lösung filtrirt, unter Wasser gepulvert, wodurch sie weiss wurde, mit Wasser gründlich gewaschen und dann aus warmem Alkohol umkrystallisirt, welcher die Substanz leicht zu schwach gelblicher, stark blau fluorescirender Lösung aufnimmt. Beim Erkalten scheiden sich sehr zarte, weisse, gewöhnlich zu Büscheln vereinigte Nädelchen aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren ihr Verhalten im Schmelzpunktsbestimmungsapparat nicht ändern. Es findet bei 120° schwaches Sintern statt; die Substanz wird allmälig durchsichtig und hängt in Form eines Cylinders an einer Seite der Wand des Haarröhrchens (offenbar in harzigem Zustande), bei 140—141° erscheint deutlich der Meniscus und ist diese Temperatur daher als Schmelzpunkt der Substanz zu betrachten. Beim Erkalten erstarrt dieselbe zu einem harten, durchsichtigen Harze.

Die Substanz ist in heissem Alkohol, Eisessig und Holzgeist leicht löslich; Benzol nimmt selbst in der Kälte viel davon auf; beim Verdunsten des Benzols hinterbleibt eine amorphe, glasartige Masse, die nach einiger Zeit weiss und undurchsichtig wird. In Petroleumäther und Äther ist die neue Verbindung sehr schwer löslich, so dass man dieselbe aus der alkoholischen oder Benzollösung durch diese Flüssigkeiten ausfällen kann.

Bei der Analyse wurden nachstehende Zahlen aus Präparaten verschiedener Darstellung erhalten.

I. 0·2538 *g* bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·5442 *g* Kohlensäure und 0·1179 *g* Wasser.

II. 0·1987 *g* bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·4241 *g* Kohlensäure und 0·0932 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | Berechnet für | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | Tetra-acetyläthyl | Penta-acetyläthyl | Hexa-acetyläthyl |
| C ........ | 58·48 | 58·21 | 58·44 | 58·36 | 58·29 |
| H ........ | 5·16 | 5·21 | 5·19 | 5·16 | 5·14 |

Es geht aus denselben mit Sicherheit hervor, dass mindestens vier Acetyle eingetreten sind, doch stimmen die erhaltenen Resultate ebensogut auch auf fünf oder sechs Acetyle, die Differenzen zwischen den für diese Acetylderivate berechneten Zahlen sind eben sehr gering.

Zieht man in Erwägung, dass nach früher Entwickeltem das Acetylscoparin ein Hexaproduct ist, so muss man mit dem gleichen Grade von Wahrscheinlichkeit annehmen, dass in das Äthylscoparin fünf Acetyle eingetreten sind, da es sowie das Acetylscoparin in Alkalien unlöslich ist und mit Eisenchlorid nicht reagirt, somit kein Hydroxyl mehr enthält.

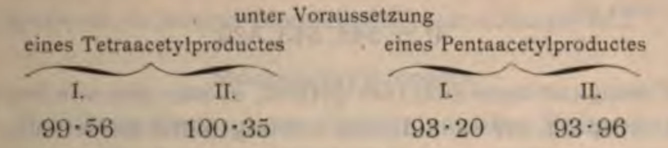
Die Darstellung unter quantitativer Controle führte zu nachstehendem Ergebniss:

I. 1·9584 *g* trockenes Äthylscoparin wurden in oben beschriebener Weise acetylirt, das Product in Wasser gegossen, fein zerrieben, gründlich mit Wasser gewaschen und nach dem

Trocknen auf ein gewogenes Filter gebracht. Das entstandene Acetylproduct wog 2·6809 *g*, während von einem Tetraacetylproduct hätten erhalten werden sollen 2·6928 *g* und von einem Pentaacetylproducte 2·8764 *g*.

II. 1·1166 *g* Äthylscoparin gaben 1·5409 *g* Acetyläthylscoparin, während von einem Tetraacetylproduct 1·5353 *g* und von einem Pentaacetylproducte 1·6400 *g* hätten entstehen müssen.

Von der theoretischen Menge wären demnach, in Procenten ausgedrückt, entstanden:



| unter Voraussetzung | | | |
|---|---|---|---|
| eines Tetraacetylproductes | | eines Pentaacetylproductes | |
| I. | II. | I. | II. |
| 99·56 | 100·35 | 93·20 | 93·96 |

Trotz der vorzüglichen Übereinstimmung, oder richtiger, gerade wegen dieses Umstandes, im Vereine mit den übrigen Anhaltspunkten, welche uns zur Beurtheilung dieser Frage zu Gebote stehen, möchten wir doch nicht den Schluss ziehen, dass ein Tetraacetylproduct vorliege, denn wir haben uns überzeugt, dass die neue Acetylverbindung selbst in stark verdünnter Essigsäure sehr merklich löslich ist. In der That färbten sich die Waschwässer beim Erwärmen mit Alkali gelb, was auf die Verseifung noch gelösten Acetyläthylscoparins hindeutet. Wir glauben daher, es mit dem Pentaacetyläthylscoparin zu thun zu haben. Wir haben nun, um womöglich grössere Sicherheit zur Entscheidung dieser Frage zu erlangen, auch bei dem Acetyläthylscoparine alle jene Methoden angewandt, die beim Acetylscoparin selbst zur Annahme geführt haben, es enthalte sechs Acetyle.

I. 0·9002 *g* Acetyläthylscoparin wurden mit 40% Natronlauge (aus Natrium bereitet) verseift, mit Phosphorsäure angesäuert und zuletzt im Wasserstoffstrome destillirt. Zur Neutralisation des sauren Destillates wurden verbraucht 63·5 $cm^3$ Natronlauge (Titer: 1 $cm^3$ = 0·0040975 *g* Natronhydrat).

II. 0·7012 *g* Acetyläthylscoparin in gleicher Weise behandelt lieferten ein Destillat, das zur Neutralisation 51·9 $cm^3$ derselben Natronlauge verbrauchte.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | Berechnet für | |
|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | Tetraacetyl | Pentaacetyl |
| Acetyl ....... | 31·07 | 32·60 | 27·92 | 32·67 |

Die erhaltenen Zahlen stehen demnach in genügender Übereinstimmung mit den von einem Pentaacetyläthylscoparin geforderten.

Die Moleculargewichtsbestimmung des Äthylacetylscoparins in Eisessig nach der Siedemethode führte in drei Concentrationen zu

$$M = 548, 543, 429,$$

die Flüssigkeit hatte sich roth gefärbt; es war also wie bei dem Acetylscoparin selbst in diesem Lösungsmittel Zersetzung eingetreten. Die Bestimmung in Benzol nach der Siedemethode (Constante = 26·7) ergab nachstehendes Resultat:

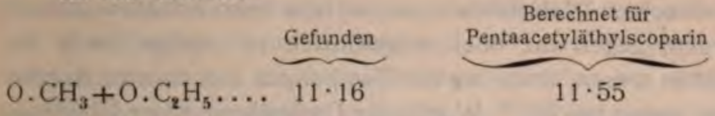
| | Gewicht des Lösungsmittels | Gewicht der Substanz | Concentration | Erhöhung | Gefundenes Moleculargewicht | Berechnet für Pentaacetyläthylscoparin |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 15·67 | 0·3790 | 2·4186 | 0·089 | 725 | 658 |
| 2 | » | 0·7210 | 4·6011 | 0·169 | 727 | |
| 3 | » | 0·9071 | 5·7888 | 0·202 | 765 | |
| 4 | » | 1·0310 | 6·5794 | 0·226 | 777 | |
| 1 | 16·51 | 0·2872 | 1·7395 | 0·072 | **645** | |

Wie die meisten Substanzen, so zeigt auch das Acetyläthylscoparin bei wachsender Concentration in Benzol ein ziemlich rasches Ansteigen des Moleculargewichtes; in genügend grosser Verdünnung berechnet sich aus der Siedepunktserhöhung das Moleculargewicht, das einem Pentaacetylderivate entspricht.

Zu demselben Resultate gelangt man hier auch bei der Bestimmung von Methoxyl plus Äthoxyl, da sich aus nachstehenden Zahlen das Moleculargewicht 681 berechnet, während dasjenige des Pentaacetyläthylscoparin 658 beträgt.

0·6556 *g* Substanz lieferten 0·4521 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:



| | Gefunden | Berechnet für Pentaacetyläthylscoparin |
|---|---|---|
| $O.CH_3+O.C_2H_5$.... | 11·16 | 11·55 |

Es erscheint somit durch die Untersuchung des Äthylscoparins und seines Acetylproductes sowohl die Formel $C_{20}H_{20}O_{10}$ für Scoparin, als auch die Zahl von sechs Hydroxylgruppen im Moleküle dieser Verbindung, von fünf Hydroxylgruppen, in seinem Monoäthylderivat sichergestellt.

## Monomethylscoparin.

Die Darstellung dieser Verbindung im Zustande vollkommener Reinheit ist trotz zahlreicher, unter mannigfach veränderten Bedingungen ausgeführter Versuche leider nicht gelungen. Kocht man vollkommen reines, getrocknetes Scoparin mit der für eine Hydroxylgruppe berechneten Menge Ätzkali oder Ätznatron in methylalkoholischer Lösung, so entsteht ein gelber, schwer löslicher Niederschlag der Kaliverbindung, welche abfiltrirt und mit Holzgeist gewaschen sich zersetzt, indem das Alkali allmälig in Lösung geht. Kocht man unter Zusatz von überschüssigem Jodmethyl, so geht der Niederschlag nach längerem Kochen in Lösung, und man kann die Flüssigkeit sehr stark einengen, ohne dass eine Ausscheidung erfolgt; beim Abkühlen der concentrirten Flüssigkeit scheiden sich dann schöne rhombische Blättchen ab, welche auch unter dem Mikroskop den Eindruck vollkommener Homogenität machen; dieselben zeigen im Schmelzpunktsbestimmungsapparate ein eigenthümliches Verhalten; bei 175° fängt die Substanz zu sintern an, ist bei 185° geschmolzen, um dann wieder fest zu werden und bei 252—253° abermals zu schmelzen. Dieses Verhalten legte selbstverständlich, trotz der scheinbaren Homogenität, die Vermuthung nahe, dass die Methylirung der in den früheren Versuchen äthylirten Hydroxylgruppe noch nicht vollendet sei; es wurde daher die Behandlung mit Kaliumhydroxyd (1 Molekül) und Jodmethyl nochmals wiederholt, und als sich bei dem erhaltenen Producte dieselben Erscheinungen

zeigten, noch ein drittesmal. Das Verhalten des Reactionsproductes erfuhr dadurch keine wesentliche Änderung, nur dass die einzelnen Wahrnehmungen, welche beim Erhitzen gemacht wurden, gegen die oben angeführten um einige Grade verschoben waren, doch lag die Temperatur des zweiten Schmelzens immer bei 252°. Wurde die Darstellung unter Überdruck einer vorgelegten, etwa zwei bis drei Decimeter hohen Quecksilbersäule ausgeführt oder unter dem gleichen Überdruck Natriummethylat statt Kaliumhydroxyd angewendet, so wurde, selbst wenn nach eingetretener Neutralität die berechneten Mengen Kaliumhydroxyd und Jodmethyl wieder zugesetzt wurden, an dem Resultate nichts geändert; jedesmal wurden die bereits beschriebenen schönen rhombischen Blättchen erhalten, welche beim Schmelzen immer das angeführte Verhalten zeigten.

Die Anwendung der Druckflasche bei der Reactionstemperatur des kochenden Wasserbades führte zu dem gleichen Resultate; wurde unter diesen Umständen aber Kaliumhydrooxyd und Jodmethyl über eine gewisse Menge hinaus angewendet, so erfolgte eine weitergehende Umwandlung, nach welcher aus der Lösung nichts mehr auskrystallisirte, und erst bei sehr starker Concentration schied sich ein Syrup aus, der in Wasser ausserordentlich löslich, auch nach dem Ansäuern, an Äther nur aus dem Jodkalium frei gewordenes Jod, nebst einer Spur schmieriger, organischer Substanz abgab.

Wir mussten nun, nachdem auch mehrfaches Umkrystallisiren aus Holzgeist, Alkohol, Weingeist oder Wasser, in welchen Flüssigkeiten bei Siedehitze leicht Lösung erfolgt, eine Veränderung der Substanz nicht herbeiführte, zur näheren Untersuchung derselben schreiten.

In wässeriger Kalilauge löst sich eine Probe des neuen Productes leicht auf, scheidet aber bald ein krystallinisches Salz ab, das sich beim Übergiessen mit Alkohol nicht sofort löst, bei anhaltendem Waschen aber ebenso in Lösung geht wie die gelbe Alkaliverbindung des Scoparins, welche selbst, wie wir uns durch sehr häufig wiederholte Versuche überzeugt haben, aus den wässerigen Alkalilösungen unter gar keinen Verhältnissen zur Ausscheidung kommt. Besonders betont soll

auch werden, dass die methylirte Verbindung sowohl aus wässeriger, methylalkoholischer, als auch aus alkoholischer oder weingeistiger Lösung immer krystallinisch, nie gelatinös zur Ausscheidung kommt, während wir das Scoparin aus wässeriger und rein alkoholischer ausschliesslich, aus verdünnt alkoholischer sehr häufig gelatinös sich ausscheiden sahen.

Diese Beobachtung spricht nicht dafür, dass die Substanz, welche durch ihr eigenthümliches Verhalten beim Erhitzen sich der Unreinheit verdächtig zeigt, unverändertes Scoparin enthalte; auch die Reaction mit Eisenchlorid spricht nicht für diese Beimengung; während trockenes Scoparin mit diesem Reagens übergossen sofort eine äusserst intensive grünbraune Färbung gibt, verhält sich die neue Verbindung diesbezüglich gerade so wie Äthylscoparin, das heisst es erfolgt unmittelbar keine Farbenreaction, bei längerem Stehen tritt dieselbe sehr allmälig bis zu grosser Intensität ansteigend auf, infolge von Erwärmung aber sofort. Wir haben uns überzeugt, dass diese Reaction aber sofort eintritt, wenn man Äthylscoparin oder das durch Methylirung entstandene Product auch nur mit einer ganz untergeordneten Menge Scoparin innig vermischt, mit Eisenchlorid benetzt.

Bei der Analyse lieferten 0·2115 *g* bei 100° getrocknete Substanz 0·4466 *g* Kohlensäure und 0·0982 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{21}H_{22}O_{10}$ | Berechnet für $C_{20}H_{20}O_{10}$ |
|---|---|---|---|
| C ..... | 57·59 | 58·06 | 57·14 |
| H ..... | 5·16 | 5·07 | 4·76 |

Die gefundenen Zahlen liegen in der Mitte zwischen jenen, welche Scoparin und Methylscoparin fordern; nachdem aber das Scoparin sich als sehr schwer verbrennlich erwiesen hat, das Deficit an Kohlenstoff daher auch bei der neuen Verbindung auf diesen Umstand zurückgeführt werden konnte, hielten wir es für zweckentsprechend, die Reinheit unseres Präparates durch eine Methoxylbestimmung zu controliren.[1] Es

[1] Angesichts der beim Acetylscoparin gemachten Erfahrungen erscheint diese Controle wohl von zweifelhaftem Werthe.

wurden an drei Präparaten von verschiedenen Darstellungen nachstehende Resultate erhalten:

I. 0·2727 *g* Substanz gaben 0·2282 *g* Jodsilber.
II. 0·1925 *g* Substanz gaben 0·1723 *g* Jodsilber.
III. 0·2513 *g* Substanz gaben 0·2402 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | | Berechnet für | |
|---|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | $C_{19}H_{16}O_8(OCH_3)_2$ | $C_{19}H_{17}O_9(OCH_3)$ |
| $O.CH_3$ | 11·04 | 11·80 | 12·60 | 14·28 | 7·38 |

Ein Gemisch von gleichen Molekülen Scoparin und Methylscoparin würde den Methoxylgehalt von 10·83, von zwei Molekülen Methylscoparin und einem Molekül Scoparin 11·98 Procenten ergeben, was annähernd den von uns ermittelten Zahlen entsprechen würde.

Das Verhalten bei der Krystallisation und gegen Eisenchlorid lässt es uns aber im höchsten Grade unwahrscheinlich erscheinen, dass hier ein solches Gemisch vorliege, und sind wir viel eher geneigt anzunehmen, dass ein Theil der entstandenen Methylverbindung in irgend einer Weise mit Scoparin in Verbindung getreten sei.

Mit Rücksicht auf die grosse Anzahl vergeblicher Versuche, welche zur Reindarstellung des Methylscoparins angestellt worden sind, haben wir diesen Gegenstand vorläufig nicht weiter verfolgt.

### Einwirkung von Kalihydrat auf Scoparin.

10 *g* Scoparin wurden mit 120 $cm^3$ einer sechs- bis siebenprocentigen Kaliumhydroxydlösung sechs Stunden am aufsteigenden Kühler gekocht; die Substanz löst sich sofort zu einer dunkelgrünlichgelben Flüssigkeit, die sich allmälig noch dunkler bis schwarzbraun färbt. Hierauf wurde Kohlensäure eingeleitet, wodurch ein dunkler, gelatinöser Niederschlag in nicht unbeträchtlicher Menge ausgeschieden wurde, der nach dem Umkrystallisiren aus Wasser leicht als unverändertes

Scoparin[1] (Schmelzpunkt 206°, Eisenreaction) erkannt werden konnte. Das alkalische Filtrat von dieser Ausscheidung wurde mit Äther bis zur Erschöpfung ausgeschüttelt; der ätherische Rückstand, ein gelblich gefärbtes Öl, erstarrt nach dem Zusatz von Wasser und löst sich darin, wenn auch nicht allzu leicht, auf. Beim Erkalten fallen schwach gelblich gefärbte, glasglänzende, kurze Prismen aus, die bei 115° schmelzen und den Schmelzpunkt nach weiterem Umkrystallisiren nicht mehr ändern. Die Substanz siedet bei circa 300°.

Die Analyse führte zur einfachsten Formel $C_9H_{10}O_3$.

0·2058 *g* Substanz gaben 0·4836 *g* Kohlensäure und 0·1134 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_9H_{10}O_3$ |
|---|---|---|
| C | 64·75 | 65·06 |
| H | 6·12 | 6·02 |

Die Substanz wird von kaltem Wasser nicht benetzt, ist darin schwer, hingegen leicht in kochendem löslich; sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Die wässerige Lösung reducirt ammoniakalische Silberlösung; mit Eisenchlorid gibt dieselbe eine intensive blaue Färbung, die beim Erwärmen der Lösung viel intensiver wird, während die feste Substanz mit Eisenchlorid sich erst beim Erwärmen schwach blau färbt.

Ungefähr 0·05 *g* der Substanz wurden im Silberlöffelchen mit einem kleinen Stückchen Kaliumhydroxyd verschmolzen, die Schmelze angesäuert und die saure Lösung mit Äther extrahirt; der Rückstand hievon gab in Wasser gelöst die Eisenreaction der Protokatechusäure, reducirte ammoniakalische Silberlösung, aber nicht Fehling'sche Lösung. Nach dem

---

[1] Durch einen besonderen Versuch wurde nachgewiesen, dass aus einer kalt bereiteten alkalischen Scoparinlösung das Scoparin durch Einleiten von Kohlensäure bis zur Übersättigung thatsächlich zur Ausscheidung kommt.

Wir machen darauf aufmerksam, dass anderseits Scoparin durch Natriumcarbonat gelöst wird und sogar Bariumcarbonat beim anhaltenden Kochen mit Wasser zersetzt (siehe Abhandlung I).

Erhitzen zwischen zwei kleinen Uhrgläschen wurde eine geringe Quantität eines in Tafeln anschiessenden Sublimates erhalten, das bei 102° schmolz und die Eisenreaction des Brenzkatechins zeigte, ferner sowohl Silber-, als Fehling'sche Lösung reducirte.

Um festzustellen, ob die im Scoparin constatirte Methoxylgruppe sich in diesem Spaltungsproducte des Scoparins befinde, wurde eine Methoxylbestimmung der Substanz gemacht.

0·2353 *g* Substanz gaben 0·3137 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_8H_7O_2(OCH_3)$ |
|---|---|---|
| $O.CH_3$ ... | 17·59 | 18·65 |

Es ist durch das Resultat dieser Bestimmung die aufgeworfene Frage im positiven Sinne erledigt.

Acetylproduct. 2 *g* der Verbindung $C_9H_{10}O_3$ wurden mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und 1 *g* geschmolzenem Natriumacetat $2^1/_2$ Stunden am Rückflusskühler im Metallbade im Sieden erhalten. Die Substanz löst sich leicht im Anhydrid. Nach dem Erkalten der dunklen Flüssigkeit wird Wasser zugesetzt; erst nach Zusatz von viel Wasser erfolgt die Ausscheidung eines dunkelgefärbten Öles. Die Flüssigkeit wird mit Natriumcarbonat neutralisirt und das Öl dann mit Äther aufgenommen. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels hinterbleibt ein gelb gefärbtes Öl, welches selbst nach mehrstündigem Stehen nicht erstarrte. In einer Kältemischung wird dasselbe sehr zähflüssig und erstarrt dann plötzlich zu einem sehr festen Krystallkuchen. Eine Probe desselben auf einer Thonplatte vollkommen trockengesaugt, schmilzt bei 48—51°. Das Acetylproduct lässt sich unzersetzt destilliren. Man erhält schöne, blendend weisse Nädelchen vom Schmelzpunkte 57—58°, wenn man die alkoholische Lösung des Destillates mit Wasser vermischt. In Alkohol ist der Körper ausserordentlich leicht löslich; nach dem Verdunsten hinterbleibt die Substanz wieder als öliger Rückstand, welcher aber bei Berührung einer Spur des festen Körpers sofort erstarrt. In Petroleumäther ist die Sub-

stanz nahezu unlöslich; sie wurde, zur weiteren Reinigung, mit diesem Lösungsmittel verrieben, das Krystallpulver abgesaugt, wiederholt mit Petroleumäther gewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet. Es stellt ein gelbliches Krystallpulver dar, welches in kalter Kalilauge nicht löslich ist, daher keine Hydroxylgruppe mehr enthält.

0·2680 *g* Substanz ergaben 0·6213 *g* Kohlensäure und 0·1365 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_9H_9O_3(C_2H_3O)$ |
|---|---|---|
| C........ | 63·22 | 63·46 |
| H........ | 5·66 | 5·77 |

Es erübrigte, nachdem festgestellt war, dass Ein Sauerstoffatom als Methoxyl, ein zweites als Hydroxyl im Moleküle der Verbindung enthalten ist, die Ermittelung der Function des dritten Sauerstoffatoms. Zu diesem Zwecke wurde versucht, ein Hydrazon darzustellen.

Hydrazon. Nach kurzem Kochen einer alkoholischen Lösung der Verbindung $C_9H_{10}O_3$ mit Phenylhydrazin und Essigsäure wurde die Flüssigkeit in Wasser gegossen und der dadurch gefällte gelbliche Niederschlag aus stark verdünntem Alkohol zweimal umkrystallisirt. Die Substanz wird in bei 125° schmelzenden, hellgelben Nadeln erhalten, die am Lichte bald dunkel werden.

0·3136 *g* Substanz gaben 32 $cm^3$ feuchten Stickstoff bei 23° C. und 744 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_9H_{10}O_2(N_2HC_6H_5)$ |
|---|---|---|
| N........ | 11·25 | 10·94 |

Mithin ist die Substanz als ein methoxylirtes und hydrooxylirtes Keton oder Aldehyd charakterisirt, und zwar müssen die Gruppen —OH und —O.$CH_3$ sich, wegen der beobachteten

Bildung von Protokatechusäure in der dieser Säure zukommenden relativen Stellung, d. i. der meta- und para-Stellung zur dritten Seitenkette befinden.

Unter den bekannten Verbindungen, welche dieser Bedingung entsprechen und die Zusammensetzung $C_9H_{10}O_3$ besitzen, zeigt nun das Acetovanillon:

$OCH_3$

HO—

—C—$CH_3$

||

O

eine so auffallende Übereinstimmung der Eigenschaften mit der von uns aus dem Scoparin erhaltenen Verbindung, dass an der Identität der beiden Substanzen nicht gezweifelt werden kann.

Das Acetovanillon ist zuerst von Tiemann[1] aus den bei der Oxydation des Aceteugenols neben α-Homovanillinsäure, Vanillinsäure und Vanillin entstehenden harzigen Substanzen in geringer Menge isolirt worden. Obige Formel ist von Tiemann und seinen Schülern[2] in unanfechtbarer Weise sichergestellt worden, sowohl durch Überführung der Verbindung in Vanillinsäure, als durch den Nachweis der Bildung des Ketons bei der Destillation eines Gemenges von vanillinsaurem und essigsaurem Calcium; auch nach der Methode von Nencki und Sieber durch Condensation von Guajacol mit Acetylchlorid ist die Verbindung von Otto[3] erhalten worden.

Die Übereinstimmung unserer Beobachtungen mit jenen der genannten Autoren geht aus nachstehender Zusammenstellung hervor.

| | Frühere Beobachter | G. und H. |
|---|---|---|
| Schmelzpunkt .............. | 115° | 115° |
| Siedepunkt bei norm. Druck... | 295°—300° | circa 300° |
| Eisenreaction .............. | blau | blau |

[1] Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 2855.

[2] Ebendaselbst (Neitzel), 2863.

[3] Ebendaselbst, S. 2869.

| | Frühere Beobachter | G. und H. |
|---|---|---|
| Beim Schmelzen mit KOH entsteht .................. | Protocatechusäure | Protocatechusäure |
| Verhalten gegen ammoniakalische Silberlösung ....... | keine Angabe | wird reducirt |
| Schmelzpunkt des Acetylproductes................. | 58° | 57°—58° |
| Schmelzpunkt des Hydrazons . | 125° | 125° |

---

Die mit Kohlensäure gesättigte Lösung, welcher durch Äther das Acetovanillon entzogen worden war, wurde mit Schwefelsäure angesäuert; es entsteht eine dunkelgraue flockige Fällung, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren sich als unverändertes Scoparin erwies. Nachdem die Ausbeute an Acetovanillon bei dieser Behandlung eine recht geringe gewesen ist, hingegen eine beträchtliche Menge Scoparin wiedergewonnen wurde, ist auf die weitere Verarbeitung dieses Filtrates verzichtet und die Reaction mit Kalilauge von grösserer Concentration wiederholt worden.

10 *g* Scoparin wurden mit 100 $cm^3$ 12% Lauge fünf Stunden am Rückflusskühler gekocht und nach dem Erkalten mit Äther extrahirt, der aber nichts aufnahm; hingegen wurden nach dem Übersättigen mit Kohlensäure, wodurch diesmal keine Ausscheidung erfolgte, durch Äther ein, nach dem Abdestilliren desselben zurückbleibendes, bald zu Krystallen erstarrendes Öl aufgenommen, welches nach dem Umkrystallisiren $2\frac{1}{2}$ *g* reines Acetovanillon (circa 64% der theoretischen Ausbeute) lieferte. Die Flüssigkeit wurde nun angesäuert, wobei eine beträchtliche Menge brauner Flocken ausgeschieden wurde. Dieselben wurden umkrystallisirt und es konnte auf diese Weise nachgewiesen werden, dass etwas unangegriffenes Scoparin in dieser Fällung enthalten war; der Rest, die Hauptmasse ist amorph, nahezu schwarz und konnte aus derselben bisher kein brauchbares Product erzielt werden.

Die angesäuerte Lösung wurde mit Äther wiederholt ausgeschüttelt, von den vereinigten Extracten der Äther abdestillirt. Es bleibt ein sauer reagirendes, braunes, dickes Öl (etwa $^{1}/_{2}$ *g*) zurück, welches die Wiesner'sche Phloroglucinreaction gibt. Bei dem Versuche der Reindarstellung des Phloroglucins, in üblicher Weise durch Bleifällung, wurde aus dem Filtrate des Schwefelbleiniederschlages eine sehr geringe, zur Analyse lange nicht hinreichende Quantität einer krystallinischen Substanz, die schwach röthlich gefärbt war, den Schmelzpunkt 207° zeigte und die Fichtenholz-Phloroglucinreaction gab, gewonnen.

Nachstehender Versuch mit 20% Kalilauge ausgeführt, ergab folgendes Resultat.

10 *g* Scoparin wurden in 100 $cm^3$ der Kalilauge gelöst, 5 Stunden gekocht, hierauf mit Wasser verdünnt, mit Schwefelsäure angesäuert. Es scheidet sich ein braunes Harz aus, das mit 10% Kalilauge gekocht, nur Schmieren gibt. Das Filtrat wird mit Äther extrahirt. Der ölige Rückstand wurde mit wenig Wasser versetzt auf dem Wasserbade erwärmt, wobei theilweise Lösung stattfand; beim Erkalten trübte sich die Flüssigkeit milchig, und auch der nicht gelöste ölige Antheil erstarrte zu einem Krystallkuchen. Die Krystalle geben eine Reaction mit Eisenchlorid, welche offenbar keinem reinen Körper zuzuschreiben ist. Phloroglucinreaction deutlich. Es wurde nun mit Kaliumcarbonat neutralisirt, mit Äther ausgeschüttelt, wodurch Acetovanillon abgetrennt wurde; der wieder angesäuerten Flüssigkeit wurde durch Äther eine sehr geringe Menge Phloroglucin entzogen. Die mit Äther extrahirte wässerige Lösung wurde mit Pottasche neutralisirt, concentrirt und die Flüssigkeit dann zur Abscheidung von Kaliumsulfat in viel Alkohol gegossen. Das Filtrat hinterliess, nach dem Eindampfen, nicht nennenswerthe Mengen syrupöser Substanz.

Bei den beschriebenen und ähnlichen Versuchen der Einwirkung wässeriger Kalilauge in steigender Concentration, wurde immer als Hauptproduct der Zersetzung des Scoparins Acetovanillon aufgefunden, während aus den sonst erhaltenen Producten für die Constitution des Scoparins kein genügend sicher verwerthbarer Anhaltspunkt gewonnen werden konnte. Die beobachteten Quantitäten an Phloroglucin waren in allen

Fällen sehr klein, so dass selbst nach der Vereinigung der aus 30 *g* Scoparin erhaltenen Mengen noch nicht 0·1 *g* davon zur Verfügung stand. Es wurde nun versucht, ob bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd bei solchen Concentrationen, bei welchen Acetovanillon nicht mehr, sondern dessen Zersetzungsproducte, also Vanillinsäure oder Protocatechusäure zu erwarten waren, vielleicht aus dem Reste des Scoparinmoleküls leichter fassbare Substanzen entstehen.

50 *g* Kaliumhydroxyd wurden mit 20 *g* Wasser im Silbertiegel bis zur Lösung erhitzt, dann 10 *g* Scoparin eingetragen und die Masse bis zur homogenen Lösung möglichst schwach erhitzt; dies war nach etwa zwei Minuten der Fall, wobei heftiges Schäumen beobachtet werden konnte. Die violette Schmelze wurde mit Schwefelsäure übersättigt und die saure, wenig getrübte Flüssigkeit filtrirt. Das gelbröthliche Filtrat wurde mit Äther bis zur Erschöpfung extrahirt; der Ätherextract hinterliess gelblich gefärbte Krystallkrusten, welche mit wenig Wasser verrührt und an der Pumpe abgesaugt wurden.

Der Niederschlag war in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und beim Erkalten schieden sich schwach rosenroth gefärbte Nadeln ab, die bei 204° schmolzen, unzersetzt sublimirten und so leicht vollkommen farblos erhalten werden konnten. Die sublimirte Substanz zeigte keine Eisenreaction, den Schmelzpunkt der Vanillinsäure (208°) und, wie nachstehende Analyse darthut, auch die dieser Säure zukommende Zusammensetzung.

0·2199 *g* Substanz lieferten 0·4596 *g* Kohlensäure und 0·0930 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_8H_8O_4$ |
|---|---|---|
| C | 57·00 | 57·14 |
| H | 4·74 | 4·76 |

Die von der Vanillinsäure abgesaugte wässerige Flüssigkeit gab mit Eisenchlorid eine wenn auch sehr schwache Protokatechusäure-Reaction; sie wurde mit Bariumcarbonat

kochend neutralisirt, das überschüssige Carbonat durch Filtration entfernt und die Flüssigkeit mit Äther abermals ausgeschüttelt. Der Rückstand enthält nur Spuren von Phloroglucin; nach dem Ansäuern mit Salzsäure entzieht Äther der Flüssigkeit eine ganz geringe Menge Protokatechusäure. Die saure Lösung, aus welcher Vanillinsäure ausgeschüttelt worden war, wurde nun mit Kaliumcarbonat neutralisirt, concentrirt, das abgeschiedene Kaliumsulfat abgesaugt, dieses mit Alkohol gewaschen und das Filtrat durch viel Alkohol von dem noch gelösten Sulfat befreit.

Die alkoholischen vereinigten Lösungen hinterliessen nach dem Verjagen des Alkohols und nach längerem Stehen im Vacuum einen dicken, gelben Syrup, welcher selbst nach wochenlangem Stehen nicht krystallisirte. Die wässerige Lösung reagirt schwach sauer, gibt mit Eisenchlorid eine rothe Reaction, die Wiesner'sche Phloroglucinreaction nur äusserst schwach, sie reducirt ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung, wird durch Bleizucker nicht, wohl durch Bleiessig gefällt.

Nachstehender Versuch wurde gemacht, um zu untersuchen, wie sich Scoparin bei energischerer Einwirkung von Kaliumhydroxyd verhält.

10 *g* Scoparin wurden mit 50 *g* Ätzkali und 10 $cm^3$ Wasser 7 Minuten lang geschmolzen. Heftiges Schäumen. Die Schmelze, anfangs dunkelviolett, wird immer lichter, hellroth, gelblichroth, schliesslich gelb. Sie wird mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt; der Ätherrückstand riecht sehr stark nach Essigsäure. Es schieden sich aus ihm nicht unbeträchtliche Mengen von Krystallen aus, die mit Wasser übergossen und dann abfiltrirt circa $2^1/_2$ *g* wogen. Das Filtrat wurde kochend mit Bariumcarbonat neutralisirt und mit Äther bis zur Erschöpfung ausgeschüttelt. Der sehr geringe Ätherrückstand gibt sowohl Protokatechusäure-,[1] als Phloroglucin-Reaction. Die beiden Substanzen werden durch Bleiacetat

[1] Nach einer von Barth und Schmidt mitgetheilten Beobachtung gibt eine Lösung von neutralem protokatechusauren Barium einen grossen Theil der Protokatechusäure an Äther ab, offenbar unter Bildung eines basischen Salzes.

getrennt. Phloroglucin war nur in Spuren vorhanden. Die Protokatechusäure wurde mit der Hauptmasse, die ebenfalls Protokatechusäure-Reactionen zeigte, vereinigt, durch das Bleisalz gereinigt und umkrystallisirt. Alle charakteristischen Reactionen der Protokatechusäure wurden beobachtet und der Schmelzpunkt von drei nacheinander ausfallenden Fractionen lag bei 195°, 194° und 192°. Die höchst schmelzende dieser Fractionen hatte den für Protokatechusäure charakteristischen Wassergehalt von einem Molekül Wasser.

0·3463 *g* Substanz verloren bei 100° C. 0·0363 *g* Wasser.

In 100 Theilen

| | Gefunden | Berechnet für $C_7H_6O_4+H_2O$ |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 10·48 | 10·46 |

Aus der neutralen und eingedampften Flüssigkeit wurde dem Kaliumsulfat durch Alkohol nahezu nichts entzogen.

Als bei einem weiteren Versuche mit 10 *g* Scoparin die Schmelzdauer noch länger ausgedehnt wurde, so dass gewiss wasserfreies Kalihydrat zur Reaction kam, wurden bei gleicher Aufarbeitung $2^1/_2$ *g* Protokatechusäure, hingegen noch weniger Phloroglucin als bei früheren Schmelzen erhalten.

Wir haben im Vorstehenden eine Reihe von Versuchen beschrieben, die ausgeführt worden sind, um das Verhalten des Scoparins gegen Kalihydrat bei verschiedenen Concentrationen, und zwar von 6—7% Lauge bis zum schmelzenden wasserfreien Kali zu studiren; es erübrigte noch festzustellen, ob auch bei noch grösserer Verdünnung des Reagens, als bisher angewendet worden war, eine spaltende Wirkung eintreten werde.

Zu diesem Zwecke wurden 2 *g* Scoparin mit 50 $cm^3$ 2% Kalilauge im geschlossenen Rohre 26 Stunden im Wasserbade erhitzt. Unter diesen Bedingungen war die Einwirkung gering; immerhin aber gelang es durch entsprechende Behandlung der Reactionsmasse die Bildung einer kleinen Quantität Acetovanillon mit vollster Sicherheit nachzuweisen.

Schliesslich sollte auch noch festgestellt werden, ob Kalihydrat auch bei gewöhnlicher Temperatur auf Scoparin einwirke.

5 *g* Scoparin wurden in 190 $cm^3$ 10% Kalilauge in der Kälte aufgelöst und vom 15. Juli 1893 bis zum 25. April 1894, also während 286 Tagen, in einer vollgefüllten, dichtverschlossenen Flasche im Dunkeln stehen gelassen. Hierauf wurde mit Schwefelsäure angesäuert, wodurch viel unverändertes Scoparin ausgefällt wurde.

Das Filtrat hievon wurde mit Kaliumcarbonat neutralisirt und sechsmal mit Äther ausgeschüttelt. Der krystallinische Rückstand vom Ätherextract wog 0·28 *g* und konnte mit unzweifelhafter Sicherheit, am Schmelzpunkt (115°) und an der Eisenreaction, als Acetovanillon identificirt werden. Phloroglucin konnte in dem Ätherextract nicht nachgewiesen werden. Nun wurde wieder mit Schwefelsäure angesäuert und abermals mit Äther sechsmal ausgeschüttelt; der Rückstand war sehr gering und betrug schätzungsweise nur wenige Milligramme. Er erschien unter dem Mikroskope deutlich krystallinisch. Die Substanz ist in Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in gelblichen, bei 198—202° schmelzenden Nädelchen, die unzersetzt zu weissen, wolligen Nädelchen sublimiren, welche bei 206° schmelzen. Die wässerige Lösung reagirt stark sauer, reducirt weder Silberlösung noch Fehling'sche Lösung. Eine Spur des Körpers wurde im Silberschälchen mit Kali verschmolzen und die mit Schwefelsäure angesäuerte Schmelze mit Äther extrahirt, dessen in Wasser gelöster Rückstand sehr intensive Protokatechusäurereaction mit Eisenchlorid gab. Die Substanz ist daher Vanillinsäure.

Die Mutterlauge vom Umkrystallisiren der Vanillinsäure enthält noch Spuren einer anderen Substanz, welche Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung reducirt, auf Zusatz von Kalilauge sich dunkler gelb färbt, mit Eisenchlorid eine dunkelbraune Färbung gibt, die also möglicherweise Scoparin sein könnte. Auch in dem Ätherextract der angesäuerten Flüssigkeit gelang der Nachweis von Phloroglucin auf keine Weise.

Die wässerige Flüssigkeit wurde nun mit Kaliumcarbonat neutralisirt, stark eingedampft und von auskrystallisirtem Kaliumsulfat befreit, und nach abermaligem Einengen in viel Alkohol gegossen. Nach dem Abziehen des Alkohols blieb nur

ein ganz geringer dunkelgefärbter Rückstand, welcher mit Vanillin und Salzsäure eine schwache Rothfärbung zeigte, daher eine Spur Phloroglucin enthalten haben dürfte.

Die Anwendung von Natronhydrat an Stelle des Kaliumhydroxyds hatte auf den Gang der Reaction keinen Einfluss. Auch hier wurden bei längerem Schmelzen, als Zersetzungsproducte, Protokatechusäure in entsprechender Ausbeute, Phloroglucin hingegen nur in äusserst geringer Menge erhalten.

Die bei den beschriebenen Schmelzen erhaltenen Substanzen, welche die Wiesner'sche Fichtenholzreaction lieferten, daher als Phloroglucin bezeichnet worden sind, wurden vereinigt in Wasser gelöst, von geringer Schmiere filtrirt und mit Bleiacetat gefällt. Aus dem Bleiniederschlage wurde nach Zerlegung desselben mit Schwefelwasserstoff nur Schmieren, aus dem Filtrat nach Ausfällen des überschüssigen Bleies durch Schwefelwasserstoff Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 209° lag, vom charakteristischen Aussehen des Phloroglucins erhalten, welche die Fichtenholzreaction, die Reaction mit Vanillin und Salzsäure und die bekannte Weselsky'sche Reaction mit Anilinnitrat und salpetrigsaurem Kalium zeigten.

Die Substanz war demnach sicher Phloroglucin, welches ja auch Hlasiwetz[1] neben Protokatechusäure als Spaltungsproduct des Scoparins durch schmelzendes Kalihydrat beobachtet hatte. Ob es diesem Forscher gelungen ist, bessere Ausbeuten an Phloroglucin zu erzielen, als uns, ist aus dessen in wenigen Zeilen gegebener Notiz nicht ersichtlich; immerhin scheint dies der Fall gewesen zu sein, da er die Schmelze mit nur 4 *g* Scoparin ausgeführt zu haben angibt und zur damaligen Zeit die empfindlichen Reactionen, über welche wir heute zur Erkennung des Phloroglucins verfügen, noch nicht bekannt waren.

---

Durch einen besonderen Versuch war anlässlich der Acetylbestimmung im Acetylscoparin constatirt worden, dass bei der Einwirkung von verdünnter Kalilauge auf Scoparin auch geringe Mengen flüchtiger Säuren entstehen.

---

[1] Liebig's Annalen, 138, S. 190.

Die Natur dieser Säuren festzustellen schien uns wichtig, und wir haben desshalb 30 *g* Scoparin mit 300 $cm^3$ 12% Kalilauge 10 Stunden am Rückflusskühler gekocht und die Lösung mit reiner Phosphorsäure angesäuert; die Flüssigkeit wurde von einer dadurch zur Ausscheidung gebrachten schwarzen Schmiere filtrirt und dann im Wasserdampfstrome destillirt, so lange das Übergehende saure Reaction zeigte. Das Destillat wurde mit überschüssigem Bariumcarbonat in der Wärme digerirt, filtrirt und das Filtrat am Wasserbade eingedampft. Der Rückstand an Barytsalzen wog nur etwas über 0·5 *g*. Die Gegenwart von Ameisensäure konnte durch die üblichen qualitativen Reactionen mit Sicherheit nachgewiesen werden, das Salz war aber gewiss nicht reines Bariumformiat, da es einen Bariumgehalt von 35·48% zeigte, während diesem 60·40% Barium entsprechen. Die in Freiheit gesetzten Säuren hatten einen buttersäureähnlichen Geruch. Zur Trennung der Säuren reichte die äusserst geringe Menge nicht aus.

---

Aus den Resultaten der Untersuchung lassen sich für die Aufstellung einer Structurformel des Scoparins vorläufig nachstehende Anhaltspunkte gewinnen.

Das Scoparin enthält eine Methoxylgruppe und sechs Hydroxylgruppen. Eine Hydroxylgruppe und die Methoxylgruppe gehören einem Benzolkern zu, welcher mit dem Reste des Moleküls durch Kohlenstoffbindung verknüpft ist, und zwar ist die Bindungsstelle in der meta-Stellung zum Hydroxyl, in der para-Beziehung zum Methoxyl, entsprechend der Vanillinsäure, wie nachstehende Formel zum Ausdrucke bringt.

```
             OH
            /\
  H3CO .   |  |
           |  |  —C13H8O3(OH)5.
            \/
```

Ferner ist noch sichergestellt, dass der Rest $—C_{13}H_8O_3(OH)_5$ eine bei der Behandlung mit Kalihydrat Phloroglucin liefernde Atomgruppe enthält.

### Einwirkung von Kalihydrat auf Äthylscoparin.

Es war zu erwarten, dass diese Reaction darüber Aufschluss geben werde, ob das Äthyl im Äthylscoparin den Wasserstoff jenes Hydroxyls vertrete, welches dem Acetovanillon liefernden Theile des Moleküls angehört, oder einen Wasserstoff der übrigen fünf Hydroxyle. Im ersten Falle musste Äthylacetovanillon, beziehungsweise Äthylvanillinsäure, im letzteren wie aus Scoparin, Acetovanillon, beziehungsweise Vanillinsäure entstehen.

6 *g* Äthylscoparin wurden mit 60 $cm^3$ 10% Kalilauge $5^1/_2$ Stunden gekocht; die Substanz löst sich bald auf und die Lösung wird immer dunkler, zuletzt nahezu schwarz. Nach dem Erkalten wird Kohlensäure eingeleitet, wodurch eine schwarze Masse ausgefällt wird; die wässerige Flüssigkeit wird mit Äther geschüttelt, welcher nach dem Abdunsten ein dickes, braunes Öl hinterlässt, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, weder durch Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln, noch durch Anwendung von Kältemischungen; es war also daraus das zu erwartende, bei 78° schmelzende, von Neitzel[1] dargestellte Äthylacetovanillon nicht zu isoliren. Die bei der Oxydation des gewonnenen Öles mit wässerigem Kaliumpermanganat gemachten Beobachtungen gestatten aber den Schluss, dass die genannte Verbindung in dem Öle vorhanden gewesen sein müsse. Die vom Braunstein abfiltrirte alkalische Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt und der Äther abdestillirt; der geringe Rückstand — weisse Krystalle — schmilzt bei 79—80°, dürfte also der gesuchte Körper, welcher wegen zu vorsichtiger Oxydation zum Theile unangegriffen geblieben war, gewesen sein. Nach dem Ansäuern entzieht Äther der Flüssigkeit eine bei 187° schmelzende weisse Säure, die unzersetzt sublimirbar ist und nach der Sublimation bei 193° schmilzt, also jedenfalls Äthylvanillinsäure ist, welche sich nach Tiemann bei 193—194° verflüssigt. Dem Äthylscoparin ist daher die Formel

---

[1] Ber. d. d. chem. Ges., 1891, 2865.

$$H_3CO-C_6H_2(OC_2H_5)-C_{13}H_8O_3(OH)_3$$

zuzusprechen.

**Einwirkung verdünnter Mineralsäuren auf Scoparin.**

Am Schlusse der ersten Mittheilung wurde gezeigt, dass Scoparin kein Glycosid ist, da zehn- und zwanzigprocentige Schwefelsäure keinen Zucker abspaltet. Die Einwirkung der verdünnten Säure beschränkt sich auf Abspaltung von zwei Molekülen Wasser. Neuerdings wurde beobachtet, dass verdünnte Salzsäure (9%) denselben Effect habe; dass concentrirte Jodwasserstoffsäure, neben der Abspaltung von Methyl aus der Methoxylgruppe, ebenfalls zwei Moleküle Wasser entziehe, darauf wurde schon früher hingewiesen, und diese Thatsache durch neue Versuche bestätigt.

2 *g* Scoparin wurden mit 1 *l* 9% Salzsäure durch 30 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Substanz löst sich anfangs klar auf, die Lösung trübt sich aber nach längerem Kochen und beim Erkalten setzt sich eine bräunlichgelbe, pulverige Substanz (1·2 *g*) ab, welche ganz so aussieht, wie das bei analoger Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure entstehende Product. Nach weiterem achtstündigen Kochen konnten noch 0·3 *g* davon erhalten werden. Die Substanz zeigt dasselbe Verhalten, wie die mit Schwefelsäure erhaltene, sowohl gegen Lösungsmittel, als auch gegen Eisenchlorid, Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung.

0·2147 *g* Substanz (bei 110° getrocknet) gaben 0·4909 *g* Kohlensäure und 0·0802 *g* Wasser.

In 100 Theilen

| | Gefunden | Berechnet für $C_{20}H_{16}O_8$ |
|---|---|---|
| C ........ | 62·36 | 62·50 |
| H ........ | 4·15 | 4·17 |

Die Substanz hat daher auch dieselbe Zusammensetzung, wie die bereits früher beschriebene unter Anwendung ver-

dünnter Schwefelsäure erhaltene und dürfte daher mit dieser identisch sein.

Die Angaben über diesen Körper $C_{20}H_{16}O_8$ bedürfen aber insoferne einer Ergänzung, als wir es früher als wahrscheinlich hinstellten, dass die aus der alkalischen Lösung der neuen Verbindung durch Säuren fällbare, gelatinöse Substanz Scoparin sei, während dies, wie wir jetzt gefunden haben, thatsächlich nicht der Fall ist.

Eine kleine Quantität der Substanz wurde in verdünnter Kalilauge in der Kälte gelöst. Auf Zusatz verdünnter Salzsäure entsteht ein gelatinöser Niederschlag, welcher mit Wasser gewaschen und in verdünntem Alkohol gelöst wurde. Nach längerem Stehen der Lösung im Vacuum über Schwefelsäure schied sich die Substanz als bräunlichgelbes Pulver aus, das bei 250° sintert und bei 297° erst vollkommen geschmolzen ist.

Die Substanz zeigt bei 110° getrocknet dieselbe Zusammensetzung, wie vor ihrer Auflösung in Kalilauge.

0·1813 *g* Substanz gaben 0·4125 *g* Kohlensäure und 0·0687 *g* Wasser.

In 100 Theilen

| | Gefunden | Berechnet für $C_{20}H_{16}O_8$ |
|---|---|---|
| C........ | 62·05 | 62·50 |
| H........ | 4·21 | 4·18 |

Der aus der wässerig-alkoholischen Lösung erhaltene Körper enthält $1^1/_2$ Moleküle Wasser, die er bei 110° abgibt.

0·1942 *g* lufttrockene Substanz verloren 0·0129 *g* Wasser.

In 100 Theilen

| | Gefunden | Berechnet für $C_{20}H_{16}O_8 + 1^1/_2 H_2O$ |
|---|---|---|
| $H_2O$...... | 6·64 | 6·57 |

Die durch verdünnte Säuren aus Scoparin entstehende, um zwei Moleküle Wasser ärmere Verbindung liefert beim Kochen mit 12% Kalilauge ebenfalls Acetovanillon in ent-

sprechender Quantität, Phloroglucin in durch die Ficht holzreaction nachweisbarer Menge.

**Verhalten des Scoparins und Äthylscoparins beim Schmelz**

Die beiden Substanzen zersetzen sich beim Schmelz unter Gasentwicklung; um zu ermitteln, welches die flüchtig Substanzen sind, die bei dieser Zersetzung entweichen, wur eine im Platinschiffchen gewogene Menge Scoparin in ei Verbrennungsröhre, welche in einem Luftbade lag, etwas üb die Schmelztemperatur erhitzt und die sich entwickelnden Ga durch einen von Wasser und Kohlensäure befreiten langsam Luftstrom in vorgelegte Absorptionsapparate für Wasser u Kohlensäure getrieben. Es zeigte sich hiebei, dass nur Wass abgespalten wird: das Gewicht des Kaliapparates änderte si nicht und der Gewichtsverlust des Schiffchens stimmte mit d Zunahme des Chlorcalciumrohres überein. Die Zusamme setzung des Rückstandes im Schiffchen entsprach ebenfalls d beobachteten Wasserabgabe.

I. 0·2579 *g* bei 120° getrocknetes Scoparin gaben bei 230 0·0386 *g* Wasser und 0·2191 *g* Rückstand.

II. 0·2735 *g* bei 120° getrocknetes Scoparin gaben bei 230 0·0409 *g* Wasser.[1]

III. 0·2727 *g* bei 120° getrocknetes Scoparin gaben bei 220 0·0386 *g* Wasser und 0·2339 *g* Rückstand.

In 100 Theilen

| | Gefunden | | | Berechnet für die Abgab von $3^1/_2$ Mol. Wasser |
|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | |
| Wasser ... | 14·[illegible]6 | 14·95 | 14·15 | 15·00 |
| Rückstand. | 84·93 | — | 85·77 | 85·00 |

Innerhalb enger Grenzen scheint die Menge des abg gebenen Wassers also von der Temperatur abhängig zu se dass aber bis zu den beobachteten Temperaturen nur Wass

[1] Der Rückstand konnte wegen stattgefundenen Überschäumens ni gewogen werden.

abgabe stattfindet, geht nicht nur aus der vorzüglichen Übereinstimmung von direct und durch Verlust bestimmtem Wasser, sondern auch aus der Analyse des Rückstandes hervor. Der bei dem Versuche I erhaltene Rückstand, eine vollkommen amorphe, schwarzbraune, glasglänzende, spröde Masse, lieferte nachstehendes Resultat.

0·2191 *g* Substanz gaben 0·5399 *g* Kohlensäure und 0·0740 *g* Wasser.

In 100 Theilen

| | Gefunden | Berechnet für $C_{20}H_{20}O_{10} - 3^1/_2 H_2O$ |
|---|---|---|
| C........ | 67·20 | 67·22 |
| H........ | 3·75 | 3·64 |

In gleicher Weise wurde auch das Verhalten des Äthylscoparins untersucht, nur wurde hier auf 283° erhitzt, da der Schmelzpunkt dieser Substanz bei 272°, also etwa 55° höher liegt, als der des Scoparins. Es sei bemerkt, dass hier eine minimale Spur eines festen Sublimates im kalten Theile des Rohres bemerkbar war.

I. 0·2452 *g* trockene Substanz gaben 0·0272 *g* Wasser.
II. 0·2496 *g* trockene Substanz gaben 0·0296 *g* Wasser.

In 100 Theilen

| | Gefunden I | Gefunden II | Berechnet für Abgabe von 3 $H_2O$ |
|---|---|---|---|
| $H_2O$...... | 11·09 | 11·86 | 12·05 |

Der Rückstand im Schiffchen konnte nicht gewogen werden, da er theilweise in das Rohr ausgetreten war.

Scoparin verliert demnach bei einer wenig über dem Schmelzpunkte liegenden Temperatur $3^1/_2$ Moleküle Wasser, Äthylscoparin bei einer gleichviel über seinem Schmelzpunkte gelegenen, viel höheren, nur 3 Moleküle. Es ist aus diesen Beobachtungen der Schluss gerechtfertigt, dass auch das Hydroxyl des Vanillinrestes an der Wasserabspaltung im Scoparin betheiligt ist.

kochend neutralisirt, das überschüssige Carbonat durch Filtration entfernt und die Flüssigkeit mit Äther abermals ausgeschüttelt. Der Rückstand enthält nur Spuren von Phloroglucin; nach dem Ansäuern mit Salzsäure entzieht Äther der Flüssigkeit eine ganz geringe Menge Protokatechusäure. Die saure Lösung, aus welcher Vanillinsäure ausgeschüttelt worden war, wurde nun mit Kaliumcarbonat neutralisirt, concentrirt, das abgeschiedene Kaliumsulfat abgesaugt, dieses mit Alkohol gewaschen und das Filtrat durch viel Alkohol von dem noch gelösten Sulfat befreit.

Die alkoholischen vereinigten Lösungen hinterliessen nach dem Verjagen des Alkohols und nach längerem Stehen im Vacuum einen dicken, gelben Syrup, welcher selbst nach wochenlangem Stehen nicht krystallisirte. Die wässerige Lösung reagirt schwach sauer, gibt mit Eisenchlorid eine rothe Reaction, die Wiesner'sche Phloroglucinreaction nur äusserst schwach; sie reducirt ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung, wird durch Bleizucker nicht, wohl durch Bleiessig gefällt.

Nachstehender Versuch wurde gemacht, um zu untersuchen, wie sich Scoparin bei energischerer Einwirkung von Kaliumhydroxyd verhält.

10 *g* Scoparin wurden mit 50 *g* Ätzkali und 10 $cm^3$ Wasser 7 Minuten lang geschmolzen. Heftiges Schäumen. Die Schmelze anfangs dunkelviolett, wird immer lichter, hellroth, gelblichroth, schliesslich gelb. Sie wird mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt; der Ätherrückstand riecht sehr stark nach Essigsäure. Es schieden sich aus ihm nicht unbeträchtliche Mengen von Krystallen aus, die mit Wasser übergossen und dann abfiltrirt circa $2^1/_2$ *g* wogen. Das Filtrat wurde kochend mit Bariumcarbonat neutralisirt und mit Äther bis zur Erschöpfung ausgeschüttelt. Der sehr geringe Ätherrückstand gibt sowohl Protokatechusäure-,[1] als Phloroglucin-Reaction. Die beiden Substanzen werden durch Bleiacetat

[1] Nach einer von Barth und Schmidt mitgetheilten Beobachtung gibt eine Lösung von neutralem protokatechusauren Barium einen grossen Theil der Protokatechusäure an Äther ab, offenbar unter Bildung eines basischen Salzes.

getrennt. Phloroglucin war nur in Spuren vorhanden. Die Protokatechusäure wurde mit der Hauptmasse, die ebenfalls Protokatechusäure-Reactionen zeigte, vereinigt, durch das Bleisalz gereinigt und umkrystallisirt. Alle charakteristischen Reactionen der Protokatechusäure wurden beobachtet und der Schmelzpunkt von drei nacheinander ausfallenden Fractionen lag bei 195°, 194° und 192°. Die höchst schmelzende dieser Fractionen hatte den für Protokatechusäure charakteristischen Wassergehalt von einem Molekül Wasser.

0·3463 *g* Substanz verloren bei 100° C. 0·0363 *g* Wasser.

In 100 Theilen

| | Gefunden | Berechnet für $C_7H_6O_4+H_2O$ |
|---|---|---|
| $H_2O$...... | 10·48 | 10·46 |

Aus der neutralen und eingedampften Flüssigkeit wurde dem Kaliumsulfat durch Alkohol nahezu nichts entzogen.

Als bei einem weiteren Versuche mit 10 *g* Scoparin die Schmelzdauer noch länger ausgedehnt wurde, so dass gewiss wasserfreies Kalihydrat zur Reaction kam, wurden bei gleicher Aufarbeitung $2^1/_2$ *g* Protokatechusäure, hingegen noch weniger Phloroglucin als bei früheren Schmelzen erhalten.

Wir haben im Vorstehenden eine Reihe von Versuchen beschrieben, die ausgeführt worden sind, um das Verhalten des Scoparins gegen Kalihydrat bei verschiedenen Concentrationen, und zwar von 6—7% Lauge bis zum schmelzenden wasserfreien Kali zu studiren; es erübrigte noch festzustellen, ob auch bei noch grösserer Verdünnung des Reagens, als bisher angewendet worden war, eine spaltende Wirkung eintreten werde.

Zu diesem Zwecke wurden 2 *g* Scoparin mit 50 $cm^3$ 2% Kalilauge im geschlossenen Rohre 26 Stunden im Wasserbade erhitzt. Unter diesen Bedingungen war die Einwirkung gering; immerhin aber gelang es durch entsprechende Behandlung der Reactionsmasse die Bildung einer kleinen Quantität Acetovanillon mit vollster Sicherheit nachzuweisen.

Schliesslich sollte auch noch festgestellt werden, ob Kalihydrat auch bei gewöhnlicher Temperatur auf Scoparin einwirke.

5 *g* Scoparin wurden in 190 $cm^3$ 10% Kalilauge in der Kälte aufgelöst und vom 15. Juli 1893 bis zum 25. April 1894, also während 286 Tagen, in einer vollgefüllten, dichtverschlossenen Flasche im Dunkeln stehen gelassen. Hierauf wurde mit Schwefelsäure angesäuert, wodurch viel unverändertes Scoparin ausgefällt wurde.

Das Filtrat hievon wurde mit Kaliumcarbonat neutralisirt und sechsmal mit Äther ausgeschüttelt. Der krystallinische Rückstand vom Ätherextract wog 0·28 *g* und konnte mit unzweifelhafter Sicherheit, am Schmelzpunkt (115°) und an der Eisenreaction, als Acetovanillon identificirt werden. Phloroglucin konnte in dem Ätherextract nicht nachgewiesen werden. Nun wurde wieder mit Schwefelsäure angesäuert und abermals mit Äther sechsmal ausgeschüttelt; der Rückstand war sehr gering und betrug schätzungsweise nur wenige Milligramme. Er erschien unter dem Mikroskope deutlich krystallinisch. Die Substanz ist in Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in gelblichen, bei 198—202° schmelzenden Nädelchen, die unzersetzt zu weissen, wolligen Nädelchen sublimiren, welche bei 206° schmelzen. Die wässerige Lösung reagirt stark sauer, reducirt weder Silberlösung noch Fehling'sche Lösung. Eine Spur des Körpers wurde im Silberschälchen mit Kali verschmolzen und die mit Schwefelsäure angesäuerte Schmelze mit Äther extrahirt, dessen in Wasser gelöster Rückstand sehr intensive Protokatechusäurereaction mit Eisenchlorid gab. Die Substanz ist daher Vanillinsäure.

Die Mutterlauge vom Umkrystallisiren der Vanillinsäure enthält noch Spuren einer anderen Substanz, welche Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung reducirt, auf Zusatz von Kalilauge sich dunkler gelb färbt, mit Eisenchlorid eine dunkelbraune Färbung gibt, die also möglicherweise Scoparin sein könnte. Auch in dem Ätherextract der angesäuerten Flüssigkeit gelang der Nachweis von Phloroglucin auf keine Weise.

Die wässerige Flüssigkeit wurde nun mit Kaliumcarbonat neutralisirt, stark eingedampft und von auskrystallisirtem Kaliumsulfat befreit, und nach abermaligem Einengen in viel Alkohol gegossen. Nach dem Abziehen des Alkohols blieb nur

Versuche, ein für die Untersuchung geeignetes Oxim des Scoparins darzustellen, unter Anwendung von Hydroxylaminchlorhydrat oder, nach Lobry de Bruyn dargestelltem, freiem Hydroxylamin bei gewöhnlicher, bei Wasserbadtemperatur und auch unter Druck bei 170° waren vollständig resultatlos. Es wurden nur amorphe Reactionsproducte erhalten.

---

Im Nachstehenden mögen einige Reactionen kurz mitgetheilt werden, welche, obwohl sie nicht zur Gewinnung analysenreiner Substanz führten, doch den Nachweis lieferten, dass das Scoparin additionelle Verbindungen, die sehr leicht zersetzlich sind, zu bilden vermag.

Übergiesst man feingepulvertes Scoparin mit concentrirter Salzsäure, so färbt sich das Präparat dunkel citronengelb; beim Verdünnen mit Wasser stellt sich die ursprüngliche Farbe wieder her.

Rauchende Bromwasserstoffsäure unter Eiskühlung im Überschusse angewendet, löst Scoparin auf; sehr bald scheidet sich eine schmutziggrüne Gallerte aus, welche mit Wasser übergossen, sich wieder in Scoparin umwandelt.

Wenn man zu in Wasser vertheiltem Scoparin Bromwasser hinzufügt, so färbt es sich roth; der Niederschlag ist amorph, schmilzt unter kochendem Wasser. Wenn er abfiltrirt wird und mit Wasser ausgiebig gewaschen, an der Luft eintrocknet, so ist noch lange Bromgeruch wahrnehmbar.

Ähnliche Erscheinungen (Rothfärbung) kann man bei der Einwirkung von unterchlorigsaurem Natron und Bleichkalk beobachten.[1]

---

Scoparin mit Phosphorchlorid in der Reibschale verrieben gibt eine orangegefärbte Masse, ohne dass eine energische Reaction wahrnehmbar wäre. Dieselbe wurde in einer Retorte im Ölbade erhitzt, wodurch bei etwa 200° Reaction herbeigeführt wurde, Salzsäure entwich und Phosphoroxychlorid, sowie das überschüssige Phosphorpentachlorid überdestillirten. Das

[1] Stenhouse gibt an, Scoparin färbe sich mit Bleichkalk dunkelgrün.

Destillat und der Retortenrückstand wurden mit Wasser zersetzt und im Dampfstrome destillirt. In dem Destillate fand sich nur eine äusserst geringe Spur organischer Substanz. Der Rückstand stellte eine schwarzbraune, harzige Masse dar, aus der nichts zu isoliren war.

Ein zweiter Versuch, bei welchem in Phosphoroxychlorid gelöstes Phosphorpentachlorid zur Anwendung kam, ergab kein besseres Resultat.

---

Es sei auch hervorgehoben, dass Scoparin Thonerdebeizen gelb anfärbt, dass aber die Färbungen wenig intensiv sind.

---

Stenhouse gibt in seiner Abhandlung[1] an, dass sowohl nach einigen älteren Beobachtungen, als auch nach, auf seine Veranlassung von A. Mitchel ausgeführten Versuchen, das Scoparin ein starkes Diureticum sei. Die Versuche wurden, wie Stenhouse angibt, an Mensch und Thieren mit gleichem Erfolge ausgeführt und hiezu »das auf dem Wasserbade eingedickte Decoct[2] von *Spartium scoparium* verwendet, welches, um es von Sparteïn zu befreien, zuerst mit etwas verdünnter Salzsäure und dann mit kaltem Wasser gewaschen worden war.« Es wurde daher ein unreines Präparat verwendet, wie Stenhouse ausdrücklich hervorhebt: »Ob ich es gleich nicht für nöthig halte, chemisch reines Scoparin für medicinische Zwecke anzuwenden, so hatte ich es doch für zweckmässig gehalten, dasselbe vorher von Sparteïn zu befreien.«

Stenhouse versucht die Thatsache, dass manche Beobachter die Pflanze in Bezug auf ihre diuretische Wirkung als sehr wirksam, andere als unwirksam bezeichnen, dadurch zu erklären, dass Erstere Pflanzen anwendeten, die unter günstigen, die Anderen solche, die unter ungünstigen Einflüssen aufgewachsen sind.

---

[1] Liebig's Ann., 78, S. 29.

[2] Wir haben aus solchen eingedickten Decocten im besten Falle nur 60% reines Scoparin erhalten können, in der Regel aber noch viel weniger.

Wir vermutheten, dass der verschiedene Grad der Verunreinigung des Präparates zu den auseinandergehenden Befunden Anlass gegeben haben konnte, und haben daher Herrn Prof. Dr. Ritter v. Jaksch ersucht, die physiologischen Wirkungen des Scoparins mit ganz reinem Scoparin zu prüfen. Herr Prof. v. Jaksch, dem wir hiefür unseren Dank aussprechen, hatte die Güte uns mitzutheilen, dass er das reine Scoparin auf Grund mehrfach wiederholter Thierversuche als »absolut unwirksam« erklären müsse.

---

Über die Constitution des Scoparins, das, wie aus den gemachten Mittheilungen ersichtlich ist, der Untersuchung grosse Schwierigkeiten entgegenstellt, lässt sich vorläufig mit Sicherheit nicht mehr aussagen, als bereits in dieser Mittheilung durch Aufstellung nachstehender Formel geschehen ist:

OH
$CH_3.O$ [Benzolring] $—C_{13}H_8O_3(OH)_5$

Hiernach erscheint der Rest $—C_{13}H_8O_3(OH)_5$ bis auf die sichergestellte Thatsache, dass in demselben ein Atomencomplex enthalten ist, welcher bei der Behandlung mit Kalihydrat Phloroglucin liefert, vollkommen unaufgeklärt und auch über die Art des Zusammenhanges dieses Restes mit der Gruppe

OH
$CH_3.O$ [Benzolring] —

können vorläufig nur Vermuthungen ausgesprochen werden, welche sich auf gewisse Beobachtungen stützen, die in dieser und unserer ersten Abhandlung niedergelegt sind.

Überblickt man nämlich das gesammte Material, so kann man nicht umhin, eine auffallende Analogie zwischen dem Verhalten des Scoparins und jenem gewisser anderer Substanzen des Pflanzenreiches und ihnen analogen künstlichen Verbindungen, wie das Gentisin, Quercetin, Daphnetin,

Chrysin, Paracotoin, die neuerdings von Ciamician und Silber in der wahren Cotorinde entdeckte Substanz $C_{11}H_8O_2$ zu erkennen.

Die Ähnlichkeit im Verhalten und den Eigenschaften sind die gelbe Farbe aller dieser Substanzen und die Farblosigkeit ihrer Acetylverbindungen; die Thatsache, dass alle diese Körper intensiv gelb gefärbte, grösstentheils in Alkohol schwer lösliche und leicht zersetzliche Alkaliverbindungen eingehen.

Bei manchen der genannten Verbindungen bezieht sich die Analogie auch auf die Spaltungsproducte mit Kalihydrat; so liefert beispielsweise Chrysin hiebei Phloroglucin und Benzoesäure nebst Acetophenon.

Paracotoin liefert bei der gleichen Behandlung Acetopiperon.

Die Substanz aus der Cotorinde, Acetophenon.

Auch die Bildung leicht zersetzlicher Additionsproducte ist bei einigen dieser Substanzen, ebenso wie beim Scoparin, beobachtet worden.

Allen genannten Verbindungen ist nun in Bezug auf ihre Structur Eines gemeinsam, und dies ist ein Pyronring, seien die in Rede stehenden Körper nun als Derivate des Cumalins, des Pheno-$\gamma$-Pyrons, des Cumarins oder Xanthons aufzufassen.

Es liegt daher nahe, einen solchen Pyronring auch im Scoparin zu vermuthen.

Wir wollen uns, obwohl es verlockend wäre, auf Grund dieser auffallenden Ähnlichkeit schon jetzt weitergehende Speculationen über die Structur des Scoparins zu discutiren, vorläufig mit diesem Hinweise begnügen, und hoffen, im weiteren Verfolge der Untersuchung, genügendes thatsächliches Material zur vollständigen Aufklärung des Scoparinmoleküls beibringen zu können.

Dass die Aufgabe hier eine schwierigere und complicirtere ist, als bei jenen Verbindungen, von welchen eben die Rede gewesen ist, ergibt sich schon aus der grösseren Molecularformel des Scoparins.

---

## XIII. SITZUNG VOM 10. MAI 1894.

Die Schriftleitung der 66. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte zeigt an, dass diese Versammlung vom 24. bis 30. September l. J. in Wien tagen wird und laden die Mitglieder der kaiserlichen Akademie zur Theilnahme an derselben ein.

Herr Prof. Em. Czuber an der k. k. technischen Hochschule in Wien übersendet eine von dem verewigten w. M. Herrn Hofrath Prof. Emil Weyr entworfene und ihm vor dessen Ableben zur Ausfertigung übertragene Arbeit: »Über einen symbolischen Calcul auf Trägern vom Geschlechte Eins und seine Anwendung«.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. E. Ludwig in Wien übersendet folgende zwei Arbeiten aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz:

1. »Über die Einwirkung des Stickoxydes auf einige Metalle«, von Prof. F. Emich.
2. »Über Stickstoffverbindungen des Mangans«, von O. Prelinger.

Ferner übersendet Herr Hofrath Ludwig eine von den Herren Prof. Dr. J. Mauthner und Prof. Dr. W. Suida ausgeführte Arbeit: »Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins (II. Abhandlung)«.

Herr Prof. Dr. G. Haberlandt in Graz übersendet »Anatomisch-physiologische Untersuchungen über das tropische Laubblatt. II. Über wassersecernirende und -absorbirende Organe«.

Herr Prof. Dr. R. v. Lendenfeld in Czernowitz übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Eine neue *Pachastrella*«.

Der Secretär legt zwei versiegelte Schreiben behufs Wahrung der Priorität von Herrn Karl Moser in Wien vor, welche folgende Aufschriften führen:

1. »Chemische Mittel zur Vertilgung der Reblaus und anderer schädlicher Insecten.«
2. »Selbstwirkender Sicherheitsbrems-Klotz bei minderem Kraftverbrauch.«

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Wien überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Einige Bemerkungen zum quadratischen Reciprocitätsgesetze«.

Der k. u. k. Linienschiffslieutenant Herr August Gratzl überreicht im Auftrage des k. u. k. Reichs-Kriegs-Ministeriums (Marine-Section) einen Bericht über die im Sommer 1892 auf dem französischen Transportavisodampfer »Manche« unter dem Commando des Linienschiffscapitäns Amédée Bienaymé unternommene Reise von Edinburgh nach Jan Mayen, Spitzbergen und Tromsö, welche den Besuch der ehemaligen österreichischen arktischen Beobachtungsstation im Wilczekthale auf Jan Mayen und die wissenschaftliche Erforschung eines Theiles von Spitzbergen zum Zwecke hatte.

---

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Haberlandt G., Eine botanische Tropenreise, indo-malayische Vegetationsbilder und Reiseskizzen. (Mit 51 Abbildungen.) Leipzig, 1893; 8⁰.

— Über die Ernährung der Keimlinge und die Bedeutung des Endosperms bei viviparen Mangrovepflanzen. Leyden, 1893; 8⁰.

# XIV. SITZUNG VOM 25. MAI 1894.

Der Secretär legt das erschienene Heft I—III (Jänner bis März 1894) des 103. Bandes, Abtheilung II. b, der Sitzungsberichte vor.

Das c. M. Herr Prof. F. Exner übersendet eine im physikalisch-chemischen Institute der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeit des Herrn M. v. Smoluchowski, betitelt: »Akustische Untersuchungen über die Elasticität weicher Körper«.

Ferner übersendet Herr Prof. F. Exner eine in demselben Laboratorium ausgeführte Arbeit des Herrn Bruno Piesch, betitelt: »Änderung des elektrischen Widerstandes wässeriger Lösungen und der galvanischen Polarisation mit dem Drucke«.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. Dr. A. Bauer übersendet eine Arbeit aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien von dem Assistenten daselbst, dipl. Chemiker Carl Mangold, betitelt: »Einige Beiträge zur Kenntniss der Ricinusöl-, Ricinelaïdin- und Ricinstearolsäure«.

Der Secretär legt eine von Prof. J. V. Janovsky und Herrn K. Hanofsky in Reichenberg eingesendete Abhandlung vor, betitelt: »Analyse des Maffersdorfer Sauerbrunnens«.

Das w. M. Herr k. u. k. Hofrath Director F. Steindachner überreicht eine ichthyologische Abhandlung unter dem Titel: »Ichthyologische Beiträge« (XVII.) und beschreibt in der-

selben einige neue Arten, deren Mehrzahl von Dr. Holub im Südafrika entdeckt wurden.

Das w. M. Herr Hofrath Director A. Kerner v. Marilau überreicht eine Abhandlung von Dr. Eugen v. Halácsy in Wien, betitelt: »Beitrag zur Flora von Aetolien und Acarnanien«.

Herr J. Liznar, Adjunct der k. k. Centralanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus in Wien, überreicht eine Abhandlung betitelt: »Ein Beitrag zur Kenntniss der 26-tägigen Periode des Erdmagnetismus«.

Herr Prof. Dr. J. Schaffer, Assistent am histologischen Institute der k. k. Universität in Wien, überreicht eine zweite vorläufige Mittheilung über den feineren Bau der Thymus, betitelt: »Über die Thymusanlage bei Petromyzon Planeri«.

---

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Chiru C., Canalisation des Rivières et les Irrigations. (Avec la charte hydrographique de la Roumanie.) — (Abhandlung in rumänischer Sprache.) Bukarest, 1893; 8°.

# Einige Beiträge zur Kenntniss der Ricinusöl-, Ricinelaïdin- und Ricinstearolsäure

von

**Carl Mangold.**

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

Als Fortsetzung einer Untersuchung über die Ricinusölsäure, die ich schon vor einiger Zeit begonnen habe, erlaube ich mir, da ich durch äussere Umstände genöthigt bin, die Arbeit zu unterbrechen, einiges über die Darstellung und Eigenschaften derjenigen Substanzen, die ich zu den Versuchen benützt oder bei denselben neu erhalten habe, mitzutheilen.

## Ricinusölsäure.

Die Säure wurde sowohl nach den Angaben von Krafft[1] als auch nach dem Verfahren von Claus und Hassencamp[2] dargestellt. Die Verseifung des Ricinusöles gelingt vollständig glatt auch bei Anwendung von wässeriger Lauge und eines nur geringen, über die berechnete Menge gehenden Überschusses.

Von dem nach Claus und Hassencamp durch fractionirte Fällung nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhaltenen Calciumsalze wurde die Jodzahl bestimmt.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $(C_{18}H_{33}O_3)_2Ca$ |
|---|---|---|
| Jod....... | 79·8 | 80·1 |

Die nach der Angabe von Claus und Hassencamp dargestellte Säure wurde verwendet zur

Destillation im Vacuum.

Hierbei geht der weitaus grösste Theil bei einem Drucke unter 50 *mm* wenige Grade über 250° über. Der in geringfügiger Menge in der Retorte verbleibende Rückstand ist eine dunkelgefärbte dickflüssige Masse. Das Destillat, eine bei gewöhnlicher Temperatur ölige, vollständig klare, fast wasserhelle Flüssigkeit, wurde erst in einer Kältemischung aus Schnee und Kochsalz zum Erstarren gebracht. Die Säurezahl der Verbindung wurde zu 199·3 gefunden, woraus sich das Moleculargewicht 281·5, entsprechend einer Säure von der Formel $C_{18}H_{32}O_2$, berechnet, welche das Moleculargewicht 280·0 fordert. Auch Krafft hat bei der Destillation im Vacuum eine Säure von dieser Formel erhalten, welche aber nach seiner Angabe beim Erkalten erstarrt.

Ihr Baryumsalz, durch Fällung des in Alkohol löslichen Kaliumsalzes mit Chlorbaryum erhalten, ist in Alkohol fast unlöslich.

**Ricinelaïdinsäure.**

Die Darstellung dieser Säure gelingt leicht und auch i beliebigen Mengen nach dem folgenden Verfahren. 500 Ricinusöl werden mit wässeriger Lauge verseift, die vc ständig klare Seifenlösung wird in noch heissem Zustar in erwärmte verdünnte Salzsäure unter Umrühren einflies gelassen; die Fettsäuren scheiden sich rasch im klaren stande an der Oberfläche ab. Dieselben werden mit hei ...waschen und hierauf mit 200 $cm^3$ verdü ... erwärmt und allmäli ... 50—60° ... 900 $cm^3$ Wasser zu ... Was

äther umkrystallisirt. Die gefärbten, verunreinigenden, schmierigen Beimengungen sind in siedendem Petroleumäther unlöslich, die Ricinelaïdinsäure hingegen in demselben löslich. Beim Erkalten krystallisirt sie fast vollständig aus, und schon nach einmaligem Umkrystallisiren wird sie rein weiss und vom Schmelzpunkte der reinen Ricinelaïdinsäure (51°) erhalten.

An einer einer grösseren Partie entnommenen Probe wurde das Moleculargewicht bestimmt. 1·7956 *g* benöthigten zur Absättigung 12·30 $cm^3$ Kalilauge (1 $cm^3 = 0 \cdot 0275$ *g* KOH).

| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| Säurezahl für $C_{18}H_{34}O_3$ .... | 188·4 | 188·3 |
| Moleculargewicht ......... | 297·8 | 298·0 |

Die nach dieser Methode erhaltene Säure ist auch frei von Stearinsäure, die als einzige feste Fettsäure[1] in ganz geringer Menge neben der Ricinusölsäure im Ricinusöle vorkommt; da sie, wenn auch nur wenig, in kaltem Petroläther löslich, in der verhältnissmässig grossen Menge des zum Umkrystallisiren verwendeten Lösungsmittels vollständig gelöst bleibt.

Destillation im luftverdünnten Raume. **Neue Säure $C_{18}H_{32}O_2$.**

Beim Erhitzen im Vacuum (15—30 *mm*) destillirt bei einer Temperatur von 240—250° der grösste Theil des Retorteninhaltes über. Dabei findet eine gänzliche Zersetzung der Säure statt, denn es liess sich die Ricinelaïdinsäure weder aus dem Rückstande, einer dunklen, schmierigen, zähflüssigen Masse von üblem Geruche, durch Erwärmen mit Weingeist extrahiren noch unter den Destillationsproducten nachweisen.

Das Destillat, welches bei gewöhnlicher Temperatur erstarrt, wurde auf Thonplatten aufgestrichen, um es von den öligen Beimengungen zu befreien.

Nach dem Absaugen bleibt eine weisse krystallinische Masse zurück, die, aus Weingeist umkrystallisirt, schöne, weisse, prächtig glänzende, tafelförmige Krystalle darstellt.

---

[1] Berl. Ber. XXI (1887), S. 2733.

Die Elementaranalyse von zwei bei verschiedenen Destil-
nen erhaltenen und nach dem Absaugen zweimal aus
ohol umkrystallisirten Partien ergab:

In 100 Theilen:

| | Gefunden I | Gefunden II | Berechnet für $C_{18}H_{32}O_2$ |
|---|---|---|---|
| C ......... | 76·85 | 76·64 | 77·14 |
| H ......... | 11·20 | 11·37 | 11·40 |
| O ......... | (11·95) | (11·99) | 11·46 |

Zur Absättigung von 0·4350 *g* Säure in alkoholischer Lösung wurden 3·15 *cm*³ Kalilauge (1 *cm*³ = 0·0275 *g* KOH) gebraucht. Säurezahl 199·4.

| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| Moleculargewicht für $C_{18}H_{32}O_2$ ...... | 281·5 | 280·0 |

Die Säure schmilzt in reinem Zustande bei 53—54° und ist in kaltem Alkohol schwer, in heissem leicht löslich; in Äther auch schon in der Kälte leicht löslich.

In Wasser ist das Kaliumsalz löslich, das Ammoniumsalz ist bei gewöhnlicher Temperatur schwer löslich, es scheidet sich aus heissen Lösungen in glänzenden Blättchen aus.

Das Baryumsalz ist in Wasser vollständig, in Alkohol fas unlöslich. Das Salz wurde analysirt.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $(C_{18}H_{31}O_2)_2Ba$ |
|---|---|---|
| Baryum... | 19·93 | 19·71 |

Die Formel $C_{18}H_{32}O_2$ lässt in der neuen Säure zwei do Bindungen vermuthen. Um darüber mit Bestimmthei scheiden zu können, wurde ihr Verhalten gegen die Ha studirt.

Die Hübl'sche Jodadditionsmethode lässt bei diese auch bei anderen Säuren, die eine dreifache oder mehr doppelte Bindung enthalten, wie ich aus Versucher

Stearol- und Ricinstearolsäure entnommen, im Stiche; denn die Jodzahl wurde zu 138·0 gefunden, während für $C_{18}H_{32}O_2$ bei Addition von 4 Atomen Jod 189·3 gefordert wird.

### Einwirkung von Brom auf $C_{18}H_{32}O_2$. Tetrabromadditionsproduct.

Die Säure wurde in einer Reibschale mit Wasser vermengt, und tropfenweise unter Verreiben Brom zufliessen gelassen. Die berechnete Menge desselben (auf 1 Mol. $C_{18}H_{32}O_2$ 4 Atome Brom) wurde ohne Gasentwicklung aufgenommen. Die durch einen geringen Bromüberschuss schwach roth gefärbte, schmierige Masse wurde einigemale mit Wasser gewaschen, dann eine zeitlang zur freiwilligen Verdunstung der geringen Menge freien Broms an der Luft stehen gelassen, schliesslich mit ganz verdünnter Lauge behandelt, dann mit Säure angesäuert. Das weiss gefällte Bromadditionsproduct wurde noch einigemale mit warmem Wasser gewaschen und endlich aus Alkohol umkrystallisirt, wobei es krystallinisch, körnig und weiss erhalten wird; es lässt sich nicht zerreiben, sondern wird beim Zerdrücken in der Reibschale weich und schmierig. Der Schmelzpunkt liegt bei 80—81°.

Die Brombestimmung wurde durch Glühen der Substanz mit Kalk durchgeführt.

0·2384 *g* Substanz ergaben 0·2964 *g* AgBr.

In 100 Theilen

| | Gefunden | Berechnet für $C_{18}H_{32}Br_4O_2$ |
|---|---|---|
| Brom..... | 52·9 | 53·3 |

---

Beim Erhitzen der Ricinelaïdinsäure im Vacuum wird, wie die mitgetheilten Versuche zweifellos beweisen, eine flüchtige, ungesättigte Säure von der Formel $C_{18}H_{32}O_2$ gebildet; sie ist eine neue Säure von dieser empirischen Formel.

Man kennt in der Säurereihe $C_nH_{2n-4}O_2$ mit 18 Kohlenstoffatomen:

1. Die Stearolsäure;[1]
2. die Linolsäure,[2] die allerdings im freien Zustande rein ch nicht dargestellt wurde;
3. die Säure $C_{18}H_{32}O_2$, welche aus Ricinusölsäure dargestellt wurde;
4. die Taririnsäure;[3]
5. die Hirseölsäure.[4]

Zu diesen kommt als neue

6. die Säure $C_{18}H_{32}O_2$, die aus Ricinelaïdinsäure gewonnen wurde.

Die Constitution der letztangeführten Säure wurde noch nicht ermittelt, doch lässt sich, wenn man an der von Krafft angegebenen Constitutionsformel für die Ricinusölsäure festhält, voraussagen, dass die beiden in diesem Körper auftretenden doppelten Bindungen entweder benachbart oder durch eine einfache Bindung getrennt sind.

## Reduction der Ricinelaïdinsäure.

Da bis jetzt nur die Ricinusölsäure,[5] aber noch nicht die Ricinelaïdinsäure reducirt wurde, so habe ich die letztere der Reduction unterworfen. Gleiche Gewichtsmengen von Säure, rothem Phosphor und Wasser werden in einem Kölbchen auf dem Wasserbade erwärmt und unter lebhaftem Umschütteln mit einer Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure (2 : 1) versetzt; das Erwärmen wurde solange fortgesetzt, bis sich die gesammte Menge der Säure als schweres, dickflüssiges, dunkel gefärbtes Öl am Boden des Kölbchens abgesetzt hatte. Das Öl wurde durch Waschen mit Wasser gereinigt, dann mit Salzsäure übergossen und Zinkspäne zugesetzt, erwärmt und sowohl Säure als auch Zink wiederholt erneuert. Zur besseren und lebhafteren Entwicklung des Wasserstoffes empfiehlt es sich, von Zeit zu Zeit ein Tröpfchen Platinchloridlösung hinzuzufügen. Nach beendigter Einwirkung sammelt sich das Reductions-

---

1 Overbeck, Liebig's Ann., 140, 49.
2 Bauer und Hazura, Monatsh., 7, 217; 9, 460.
3 Arnaud, Bull. [3], 7, 233.
4 Kassner, Berl. Ber. XXI, [2], 142.
5 Claus und Hassencamp, Berl. Ber. IX (1876), S. 1916.

product auf der Oberfläche an. Dasselbe wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Äther zum grössten Theile abdestillirt; die Masse, welche sich beim Erkalten ausgeschieden hatte, wurde noch einmal aus Alkohol umkrystallisirt und in schönen, seidenglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte 69° und den übrigen Eigenschaften der Stearinsäure erhalten.

### Einwirkung von Phenylhydrazin auf Ricinelaïdinsäure. Ricinelaïdinsäurehydrazid.

Ricinelaïdinsäure und Phenylhydrazin wurden im Verhältniss ihrer Moleculargewichte in einem Kölbchen auf einer Asbestplatte erhitzt. Bei 120° beginnt die Reaction und geht unter lebhafter Wasserdampfbildung, dann ohne ferneres Erhitzen von selbst weiter. Nach der Beendigung der Reaction und dem Erkalten bildet das Product eine rothbraune feste Masse. Nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man den Körper rein weiss, krystallinisch. Unter dem Mikroskope zeigen sich die Kryställchen als feine zu Büscheln vereinigte Nadeln.

Der Schmelzpunkt liegt bei 110—110·5°.

Bei der Elementaranalyse ergaben:

0·2000 *g* Substanz 0·5436 *g* $CO_2$, 0·1852 *g* $H_2O$, ferner
0·6110 *g* Substanz 39·8 *cm*³ Stickstoff bei 751·9 *mm* Druck und 18° feucht gemessen.

In 100 Theilen:

| | Berechnet für $C_{24}H_{40}O_2N_2$ | Gefunden 1 | Gefunden 2 | Gefunden 3 |
|---|---|---|---|---|
| C ........ | 74·22 | 74·15 | — | — |
| H ........ | 10·31 | 10·31 | — | — |
| O ........ | 8·26 | — | — | — |
| N ........ | 7·21 | — | 7·44 | 7·19 |

Die Stickstoffbestimmung unter Nr. 3 wurde nach Strache[1] ausgeführt.

Bei Einwirkung von Phenylhydrazin auf Ricinelaïdinsäure in der Hitze findet unter Wasseraustritt nach der folgenden Gleichung die Bildung des Ricinelaïdinsäurehydrazides $C_{24}H_{40}O_2N_2$ statt.

$$\begin{matrix} C_{17}H_{32}OH \\ | \\ COOH \end{matrix} + H_2N-NH-C_6H_5 = \begin{matrix} C_{17}H_{32}OH \\ | \\ COHN \end{matrix} - NHC_6H_5 + H_2O.$$

Der Stickstoff lässt sich in diesem Körper nicht nach Kjeldahl bestimmen. Bei vier Versuchen, die ich ausgeführt habe, erhielt ich 5·0, 4·9, 4·4, 4·7 % Stickstoff.

## Ricinstearolsäure.

Die Säure $C_{18}H_{32}O_3$, ein um zwei Wasserstoffatome ärmerer Körper als die Ricinusölsäure, lässt sich auf dem folgenden Wege einfacher als nach Ulrich, der die Säure zuerst dargestellt hatte, erhalten. Reines Ricinusöl wird direct bromirt; hierauf durch acht Stunden mit etwas mehr als der berechneten Menge (auf 1 Mol. Ricinusöl 9 Mol. Kaliumhydroxyd) Alkali in alkoholischer Lösung zum lebhaften Sieden erwärmt. Nach dieser Zeit giesst man den flüssigen Kolbeninhalt in kaltes Wasser und säuert nach dem Erkalten an. Die herausfallende ölige Masse erstarrt nach einiger Zeit und kann von der Oberfläche als zusammenhängender Kuchen abgehoben werden. Derselbe wird abgetrocknet und auf Thonplatten aufgestrichen. Die gelblichweisse, zurückbleibende Säure erhält man durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther rein weiss und vom Schmelzpunkte 51° der reinen Säure. Eine Moleculargewichtsbestimmung wurde titrimetrisch durchgeführt.

1·3184 *g* Säure in alkoholischer Lösung brauchten zur Absättigung 8·80 *cm*³ Kalilauge (1 *cm*³ = 0·2821 *g* KOH). Säurezahl 188·3.

| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| Moleculargewicht für $C_{18}H_{32}O_3$ ...... | 297·9 | 296·0 |

Die Analyse des Baryumsalzes, welches beim Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen seidenglänzenden Blättchen erhalten wird, ergab:

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $(C_{18}H_{31}O_3)_2Ba$ |
|---|---|---|
| Ba ....... | 18·94 | 18·84 |

Die Hübl'sche Jodzahl fiel, wie schon besprochen, zu niedrig aus: 120·1, 122·2 statt 170·9.

## Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure.

Beim Übergiessen von Ricinstearolsäure mit concentrirter Schwefelsäure tritt unter Erwärmung und lebhafter Entwicklung von schwefeliger Säure Lösung ein. Die dunkelgefärbte Flüssigkeit wurde nach dreistündigem Stehen in Wasser gegossen, das herausgefallene Reactionsproduct abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, dann aus Alkohol und weiter aus Petroleumäther umkrystallisirt. Die Substanz wurde rein weiss erhalten und zeigte den Schmelzpunkt 78—80°.

Die Säurezahl wurde zu 178·4 ermittelt.

| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| Moleculargewicht für $C_{18}H_{34}O_4$....... | 314·5 | 312 |

$C_{18}H_{34}O_4$ ist Ricinstearoxylsäure, die hiermit auf einem neuen Wege dargestellt wurde. Ulrich[1] erhielt sie durch Zusammenreiben von gepulverter Ricinstearolsäure mit dem $1\,{}^1/_2$fachen Gewichte an feuchtem Silberoxyd. Er gibt den Schmelzpunkt der Säure mit 78° an.

[1] Dissertation, Universität Göttingen 1867, S. 29.

# Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins

(II. Abhandlung)

von

**J. Mauthner** und **W. Suida.**

## Zur Formel des Cholesterins.

Trotz der vielfachen Untersuchungen, denen das Cholesterin im Laufe der Zeit unterworfen wurde, ist die Unsicherheit bezüglich seiner Formel bis in die Gegenwart nicht in vollkommen zufriedenstellender Weise beseitigt worden. Nach den Untersuchungen von Reinitzer,[1] Obermüller[2] und uns[3] kann es wohl kaum mehr zweifelhaft sein, dass der Kohlenstoffgehalt des Cholesterins einer Formel mit 27 Atomen Kohlenstoff entspricht, dass somit die älteren Ausdrücke: $C_{25}H_{42}O$, $C_{26}H_{44}O$ und $C_{28}H_{48}O$[4] nicht mehr haltbar sind. Diese letzteren sowie die Formel $C_{27}H_{46}O$ sind homolog und entsprechen dem allgemeinen Ausdruck $C_n H_{2n-9}OH$. Auch wir sind in unserer ersten Arbeit der Formel $C_{27}H_{46}O$ gefolgt, als es sich darum handelte, für eine Anzahl neuer Cholesterinderivate den passenden Ausdruck zu finden, obzwar sich uns schon damals mitunter Bedenken bezüglich der Richtigkeit dieser Auffassung aufdrängen konnten. In den Producten, welche wir bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Cholesterylchlorid und auf Cholesten erhielten, fanden wir, obwohl wir eine Addition und nicht eine Substitution annehmen mussten, stets weniger Wasserstoff, als zu erwarten

---

1 Monatshefte für Chemie, IX, 425.

2 Zeitschrift für physiol. Chemie, 15. Bd., S. 46.

3 Monatshefte für Chemie, XV, 85.

4 W. Heintz, Pogg. Ann., 79. Bd., S. 524.

war. Wir konnten uns jedoch diese Erscheinung ganz gut damit erklären, dass bei der Abspaltung von salpetriger Säure respective von Salpetersäure aus dem zunächst entstandenen complicirteren Additionsproduct gleichzeitig eine Oxydation unter Eliminirung von Wasserstoff eintreten kann. Aber auch bei den Analysen anderer Derivate fanden wir mitunter etwas zu viel Kohlenstoff und zu wenig Wasserstoff. Die Differenzen aber zwischen unseren analytischen Resultaten und den berechneten Zahlen, denen stets die Formel $C_{27}H_{45}OH$ für das Cholesterin zu Grunde gelegt war, erschienen uns zu gering, als dass wir uns für berechtigt gehalten hätten, jene Zweifel zum Ausdruck zu bringen. Durch die im Folgenden zu beschreibenden Versuche hat sich nunmehr das Beobachtungsmaterial wesentlich vermehrt. Es hat sich neuerdings gezeigt, dass gegenüber den berechneten Werthen neben ziemlich gut stimmenden oder etwas zu hohen Kohlenstoffzahlen ein erhebliches Minus an Wasserstoff gefunden wurde. Darum schien es uns geboten, so weit es thunlich ist, durch neue Analysen des Cholesterins selbst, sowie einiger ihm nahestehender Derivate, auf deren Reindarstellung die grösste Sorgfalt verwendet wurde, einige Klarheit in die vorliegende Frage zu bringen.

Bezüglich des Cholesterins liegen von verschiedenen Autoren Analysen vor, welche die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Resultate lieferten:

| | C | H |
|---|---|---|
| Chevreul[1] | 83·97 | 11·88 |
| Couerbe[1] | 83·77 | 12·10 |
| Marchand[1] | 84·18 | 12·03 |
| Gerhardt[2] | 83·9 | 11·8 |
| Payen[3] | 83.84 | 11·84 |
| Schwendler und Meissner[4] | 84·13 | 12·04 |
| Zwenger[5] | 84·24 | 12·04 |

[1] Citirt nach Gmelin-Kraut, 7, 2093.

[2] Citirt nach Beneke, Ann. 122, 249.

[3] Ann. de Chim. et de phys, 3e sér. t. 1, p. 58 (Mittel aus drei Analysen).

[4] Ann. 59, 109.

[5] Ann. 69, 352.

| | C | H |
|---|---|---|
| Heintz[1] ........................ | 83·85 | 12·00 |
| Heintz ........................ | 83·89 | 12·19 |
| Wislicenus und Moldenhauer[2] ... | 83·90 | 11·87 |

Die Analysen von Gobley,[3] welche meist 85% Kohlenstoff und 11·6 Wasserstoff ergaben, sind hier nicht mit aufgeführt.

Die Berechnung ergibt für:

$C_{27}H_{46}O$ ........83·94 C und 11·92 H
$C_{27}H_{44}O$ ........84·37 C » 11·46 H.

Die Differenzen zwischen den am weitesten von einander abweichenden Kohlenstoffzahlen in den angeführten Analysen (83·77—84·24) betragen gegen $^1/_2$%, diejenigen der Wasserstoffzahlen (11·80—12·19) gegen 0·4%. Unter zehn Analysen sind viermal die Kohlenstoffzahlen höher, ebenso oft die Wasserstoffzahlen niedriger, als der Formel $C_{27}H_{46}O$ entspricht. Die niedrigste Kohlenstoffzahl weicht von der nach der letzteren Formel berechneten Zahl um 0·17% ab, die höchste übertrifft diesen Werth um 0·3%.

Wir haben nun Gallenstein-Cholesterin nach wiederholter Behandlung mit alkoholischer Kalilauge und mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol der Analyse unterworfen. Ausser diesem Präparat kam noch ein Cholesterin zur Analyse, welches durch Verseifung von reinem Chloresterylacetat mit alkoholischer Kalilauge und neuerlichem wiederholtem Umkrystallisiren erhalten worden war (Analyse III). Das untersuchte Cholesterin zeigte den Schmelzpunkt von 147° C. Zur Analyse I wurde bei 110° C., zu II bei 130°, zu III bei 115° im Luftbade, zu den Analysen IV und V bei 125—130° im trockenen Wasserstoffstrom entwässertes Cholesterin verwendet. Die erhaltenen Werthe sind die folgenden:

---

1 Pogg. Ann. 79, 524. Ann. 76. 366. (Die zweite Analyse bezieht sich auf destillirtes Cholesterin.)

2 Ann. 146, 175. (Aus dem Dibromür zurückgewonnenes Cholesterin.)

3 s. Gmelin-Kraut 7, 2093.

I. 0·2507 *g* gaben 0·2762 *g* Wasser und 0·7728 *g* Kohlensäure.

II. 0·2803 *g* gaben 0·8637 *g* Kohlensäure.

III. 0·2583 *g* gaben 0·2742 *g* Wasser und 0·7956 *g* Kohlensäure.

IV. 0·2406 *g* gaben 0·2566 *g* Wasser und 0·7421 *g* Kohlensäure.

V. 0·2478 *g* gaben 0·2641 *g* Wasser und 0·7634 *g* Kohlensäure.

Für 100 Theile:

| | Gefunden | | | | | Berechnet für | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | IV | V | $C_{27}H_{46}O$ | $C_{27}H_{44}O$ |
| C | ..84·07 | 84·04 | 84·00 | 84·12 | 84·02 | 83·94 | 84·37 |
| H | ..12·24 | — | 11·79 | 11·85 | 11·84 | 11·92 | 11·46 |

Gegenüber dem für $C_{27}H_{46}O$ berechneten Kohlenstoffgehalt finden wir demnach ein äusserst geringes Plus, wogegen der Wasserstoff bis auf einen Fall etwas zu niedrig gefunden wurde. Diese Differenzen gegenüber den theoretischen Zahlen sind an und für sich nur minimale, und man würde sich gewiss nicht zu der Vermuthung geführt sehen können, dass dem Cholesterin eine andere Formel als $C_{27}H_{46}O$ zukomme, wenn nicht die sofort zu besprechenden und leichter zu handhabenden Abkömmlinge desselben bei den Analysen zu deutlicheren Ergebnissen geführt hätten. Es ist offenbar, dass das Cholesterin selbst zur Entscheidung einer solchen Frage, wie es der Mehr- oder Mindergehalt von zwei Atomen Wasserstoff in einem so grossen Molekül ist, nicht eben am geeignetsten ist. Es enthält Krystallwasser, dessen Bestimmung schon zu Differenzen geführt hat.[1] Um die letzten Reste des Wassers mit Sicherheit zu entfernen, ist Erwärmung auf höhere Temperatur erforderlich. So hat Heintz[2] beobachtet, dass Cholesterin, nachdem es über Schwefelsäure schon den grössten Theil seines Wassers abgegeben hatte, bei 125—130° C. nicht un-

dler und Meissner, Ann. 59, 107 und Heintz, Pogg.

rheblich noch an Gewicht verlor. Die Einwirkung höherer Гemperaturen bei Luftzutritt scheint jedoch nicht gleichgiltig zu sein. Heintz[1] hat gefunden, dass ein durch Destillation aus dem Cholesterin erhaltener Kohlenwasserstoff an der Luft Sauerstoff anzieht. Ein solcher Vorgang, der bei einem den Terpenen oder Naphtenen, oder auch beiden Gruppen nahestehenden Körper nicht Wunder nehmen kann, könnte die Ursache davon sein, dass auch das reine Cholesterin, längere Zeit an der Luft bei höherer Temperatur getrocknet, so leicht gelb und endlich braun wird. Die Annahme, dass es sich bei der Bräunung des Cholesterins in höherer Temperatur um eine Sauerstoffaufnahme handelt, wird durch die folgende Analyse gestützt, zu welcher ein reines Präparat verwendet wurde, das durch etwa vier Wochen im Wasserbad-Trockenschranke (also bei circa 96° C.) bei Luftzutritt erwärmt worden war.

Die Analyse des gebräunten (nicht gesinterten oder geschmolzenen) Cholesterins lieferte folgende Zahlen:

0·243 *g* gaben 0·247 *g* Wasser und 0·7346 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

C .........82·45
H .........11·29.

Nach dieser Analyse waren von dem Cholesterin üb 2 % Sauerstoff aus der Luft aufgenommen worden.

Ob nun wirklich die Gegenwart des Krystallwassers, des letzte Reste eine höhere Temperatur beim Trocknen erford und die Oxydirbarkeit des Cholesterins an der Luft die Urs sein mögen oder nicht, Thatsache ist es, dass man bei Derivaten desselben zu deutlicheren Resultaten kommt al dem Cholesterin selbst.

In dem folgenden Abschnitt beschreiben wir ein Verf durch das es gelingt, das Chlosterylchlorid in Choles acetat überzuführen. Dieses letztere gab uns bei den A constant Zahlen, welche besser zu einer Formel C stimmen als zu $C_{29}H_{48}O_2$, die dem Acetat eines Körpers entsprechen würde.

[1] L. c. S. 546 und 561.

Wir sahen uns dadurch veranlasst, das Cholesterin selbst in das bereits seit längerer Zeit bekannte, von Berthelot,[1] Loebisch,[2] Raymann[3] und Reinitzer[4] beschriebene Acetat überzuführen, um neuerdings dessen Zusammensetzung zu ermitteln. Es liegen zwei Analysen vor, welche Folgendes ergeben haben:

| | Loebisch | Raymann |
|---|---|---|
| C .......... | 81·04 | 80·9 |
| H .......... | 11·23 | 11·3 |

Wir haben das (am besten aus verdünntem Alkohol durch wiederholtes Umkrystallisiren rein zu erhaltende) Acetat mit den folgenden Ergebnissen analysirt. Dabei ist zu bemerken, dass die Analyse IV mit einem Präparat ausgeführt ist, zu dessen Herstellung das Cholesterin aus Eidotter verwendet wurde, während alle übrigen Angaben sich auf Präparate aus Gallenstein-Cholesterin beziehen.

Der Schmelzpunkt der verschiedenen Proben von Acetat lag bei 113—114° C. Zur Analyse wurde im Wasserbad-Trockenschranke getrocknet.

I. 0·2602 *g* gaben 0·2544 *g* Wasser und 0·778 *g* Kohlensäure.

II. 0·2575 *g* gaben 0·2567 *g* Wasser und 0·7676 *g* Kohlensäure.

III. 0·2655 *g* gaben 0·2659 *g* Wasser und 0·7925 *g* Kohlensäure.

IV. 0·2663 *g* gaben 0·2644 *g* Wasser und 0·7936 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

| | Berechnet für | | Gefunden | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $C_{29}H_{48}O_2$ | $C_{29}H_{46}O_2$ | I | II | III | IV |
| C ...... | 81·31 | 81·69 | 81·55 | 81·30 | 81·41 | 81·28 |
| H ...... | 11·21 | 10·80 | 10·86 | 11·08 | 11·13 | 11·03 |

[1] Ann. de chim. et phys., 3e sér., t. 56, p. 54.

[2] Ber., 5, 513.

[3] Bull. soc. chim., 47, 899.

[4] Monatshefte für Chemie, IX, 425.

Mit diesen Analysen stehen fünf weitere[1] im nächsten Abschnitte anzuführende in guter Übereinstimmung.

Da wir das Cholesterylchlorid auch in das Propionat überführen konnten und dieses Zahlen lieferte, welche sich etwas besser auf die wasserstoffärmere Formel deuten lassen, so haben wir des Vergleiches halber auch diesen schon von Obermüller[2] erhaltenen Körper nach dem von ihm angegebenen Verfahren aus Cholesterin dargestellt und nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, in dem es wie das Acetat in der Kälte sehr schwer, in der Wärme sehr leicht löslich ist, der Analyse unterworfen. Das Präparat zeigte die von Obermüller angegebenen Eigenschaften und gab folgende Zahlen:

0·2593 *g* im Wasserbad-Trockenschranke getrocknete Substan gaben 0·2608 *g* Wasser und 0·7757 *g* Kohlensäure.

Für 100 Theile:

| | Berechnet für | | Gefunden |
|---|---|---|---|
| | $C_{30}H_{50}O_2$ | $C_{30}H_{48}O_2$ | |
| C....... | 81·45 | 81·82 | 81·59 |
| H........ | 11·31 | 10·91 | 11·18. |

Obermüller fand 81·37% Kohlenstoff und 11·51% Wasserstoff.

Endlich haben wir zur vorliegenden Frage noch das Cholesterylchlorid nach sorgfältiger Reinigung der Analyse unterworfen. Das Ergebniss war folgendes:

I. 0·264 *g* nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure gaben 0·2595 *g* Wasser und 0·779 *g* Kohlensäure

II. 0·262 *g* gaben 0·2598 *g* Wasser und 0·7739 *g* Kohlensäur

In 100 Theilen:

| | Berechnet für | | Gefunden | |
|---|---|---|---|---|
| | $C_{27}H_{45}Cl$ | $C_{27}H_{43}Cl$ | I | II |
| C........ | 80·12 | 80·52 | 80·48 | 80·56 |
| H ....... | 11·13 | 10·69 | 10·92 | 11·01 |

[1] Siehe S. 10.

[2] Zeitschrift für physiol. Chemie, 15, 39.

Planer[1] fand für Kohlenstoff 79·95 und 79·62%, für Wasserstoff 11·19 und 11·17%.

Nimmt man auf Grund der angeführten und der folgenden Analysen für das Cholesterin die Formel $C_{27}H_{44}O$ an und stellt man die sich daraus ergebenden Werthe für die von verschiedenen Forschern dargestellten Derivate mit jenen Zahlen in Vergleich, welche bei den Analysen gefunden worden sind, so ergibt sich unter Berücksichtigung der gewöhnlichen Versuchsfehler, dass die gefundenen Zahlen in einzelnen Fällen besser zur wasserstoffärmeren Formel stimmen, während in einer Reihe von Fällen die Analysenresultate sich für beide Formeln deuten lassen und eine weitere Anzahl wieder für die wasserstoffreichere Formel sprechen. Wenn auch die von uns in dieser Abhandlung und eine Anzahl der in unserer ersten Mittheilung über das Cholesterin angeführten Zahlen eindeutig erscheinen. also zu Gunsten der wasserstoffärmeren Formel sprechen,[2] so wollen wir bei den Schwierigkeiten, die der definitiven Lösung solcher Fragen entgegenstehen, uns heute noch nicht mit apodiktischer Bestimmtheit für die Formel $C_{27}H_{44}O$ aussprechen, sondern nur erklären, dass wir dieselbe für sehr wahrscheinlich halten und bei unseren weiteren Arbeiten mitberücksichtigen werden.

Eine Formel $C_{54}H_{90}O_2$ kann nicht angenommen werden, da nach den Bestimmungen von J. J. Abel[3] dem Cholesterin die einfache Formel zugeschrieben werden muss.

**Überführung des Cholesterylchlorids in Cholesterylester.**

In unserer ersten Abhandlung haben wir schon Versuche geschildert, die Halogenadditionsproducte von Cholestenkörpern

---

[1] Ann., 118, 27.

[2] Am weitesten von den Zahlen für die wasserstoffärmere Formel weichen die von uns mitgetheilten analytischen Ergebnisse bei dem anfangs erhaltenen Cholesten ab. Dagegen ergab das aus dem Cholesten-Dichlorid wiedergewonnene Cholesten Werthe, welche besser auf $C_{27}H_{44}$ stimmen (berechnet 88·04% C und 11·96% H), als auf $C_{27}H_{46}$. Eine neue Analyse von Cholesten, das mit aller Sorgfalt gereinigt war, ergab 87·49% C. und 12·48% H. Walitzky fand für Kohlenstoff 87·30 und 87·48, für Wasserstoff 12·39 und 12·48%.

[3] Monatshefte für Chemie, XI, 1890, S. 67.

der Reduction zu unterwerfen. Diese Versuche wurden unter Anwendung eines sauren Reductionsmittels fortgesetzt. Wir wählten zunächst Zinkstaub und Eisessig und behandelten damit Trichlorcholestan bei Wasserbadtemperatur. Dieser Versuch liess ein verschiedenes Verhalten der beiden addirten gegenüber dem substituirten Chloratome voraussehen. Letztere Erwartung wurde denn auch nicht getäuscht, wenngleich das Resultat anders ausfiel, als nach den vorliegenden Angaben vorausgesehen werden konnte.

Das Reactionsgemisch wurde nach zwölfstündigem Erwärmen in Wasser gegossen und der sich ausscheidende weisse Körper wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz lag bei 113—114°.

Es erwies sich sehr bald, dass dieser chlorfreie Körper ebenso leicht und glatt aus Cholesterylchlorid erhalten werden kann, und dass man ferner bei dem letzteren Ausgangsmaterial den Zinkstaub durch wasserfreies Zinkacetat ersetzen kann.

Die Analysen des reinen Productes führten zu der Formel $C_{29}H_{36}O_2$.

Die Substanz zur Analyse I stammt von der Behandlung des Trichlorcholestans mit Zinkstaub und Eisessig, bei den übrigen Analysen waren die Producte aus Cholesterylchlorid erhalten, und zwar bei II und III unter Anwendung von Zinkstaub, bei IV und V mit Zinkacetat.

I. 0·2453 *g* im Wasserbad-Trockenschrank getrocknete Substanz gaben 0·2391 *g* Wasser und 0·7343 *g* Kohlensäure.

II. 0·2528 *g* gaben 0·2494 *g* Wasser und 0·7554 *g* Kohlensäure.

III. 0·2735 *g* gaben 0·2672 *g* Wasser und 0·8163 *g* Kohlensäure.

IV. 0·2605 *g* gaben 0·2601 *g* Wasser und 0·7771 *g* Kohlensäure.

V. 0·2603 *g* gaben 0·2571 *g* Wasser und 0·7798 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

| | Berechnet für $C_{29}H_{46}O_2$ | Gefunden I | II | III | IV | V. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C..... | 81·69 | 81·64 | 81·49 | 81·40 | 81·36 | 81·70 |
| H.... | 10·80 | 10·83 | 10·96 | 10·86 | 11·09 | 10·97 |

Da dieser Körper alle Eigenschaften des Cholesterylacetates darbot, die Analysen jedoch mit Bezug auf die Cholesterinformel $C_{27}H_{47}O$ etwas zu hohe Kohlenstoff- und zu niedrige Wasserstoffzahlen ergaben, sahen wir uns zu den im vorstehenden Abschnitte angeführten Untersuchungen veranlasst, deren Resultate die Wahrscheinlichkeit einer Formel $C_{27}H_{44}O$ für das Cholesterin ergaben. Denn das aus Cholesterin direct gewonnene Acetat gab bei der Analyse dieselben Werthe wie das Product aus Trichlorcholestan und Cholesterylchlorid. Doch begnügten wir uns nicht mit diesem Vergleich, sondern wir stellten einerseits das von Reinitzer[1] beschriebene Dibromid des Cholesterylacetates dar, und zwar sowohl aus dem Acetate, welches direct aus Cholesterin sowie aus jenem, das aus Chlorid hergestellt war, anderseits verseiften wir das fragliche Acetat mit alkoholischem Kali, um Cholesterin daraus abzuspalten.

Das Dibromid, welches wir aus dem Acetat gewannen, das dem Chlorid entstammte, wurde zweimal aus Ätheralkohol umkrystallisirt und dabei in schönen prismatischen Krystallen erhalten.

0·2315 *g* der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0·1466 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

| | Berechnet für $C_{29}H_{46}Br_2O_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| Br........ | 27·24 | 26·95 |

Reinitzer fand im Mittel 27·19% Brom.

Eine weitere Bestätigung der Annahme, dass wir es thatsächlich mit nichts Anderem zu thun haben als mit Cholesteryl-

[1] Monatshefte für Chemie, IX, 432.

acetat, bot ferner die krystallographische Vergleichung der Acetatdibromide von beiderlei Herkunft. Herr A. Pelikan, Assistent an der Lehrkanzel für Mineralogie und Petrographie an der hiesigen Universität hatte die Güte, unser aus Cholesterylchlorid gewonnenes Acetatdibromid mit jenem zu vergleichen, das nach Reinitzer dargestellt worden war, und für welches Messungen von Zepharovich vorliegen. Die Untersuchung des Herrn A. Pelikan ergab, dass die beiden Substanzen auch krystallographisch identisch sind.

Die Verseifung des sowohl aus dem Trichlorcholestan wie aus Cholesterylchlorid gewonnenen Acetates geschah mit alkoholischem Kali. Das abgespaltene Cholesterin, wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, gab nach dem Trocknen bei 110° folgende Werthe:

I. 0·2172 *g* des Cholesterins aus Trichlorcholestan gaben 0·2273 *g* Wasser und 0·6679 *g* Kohlensäure.

II. 0·2699 *g* Cholesterin aus Chlorid gaben 0·2861 *g* Wasser und 0·8288 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

| | Berechnet für $C_{27}H_{44}O$ | Gefunden I | Gefunden II |
|---|---|---|---|
| C .......... | 84·37 | 83·86 | 83·75 |
| H .......... | 11·46 | 11·63 | 11·78 |

Die beiden Producte zeigten alle Eigenschaften und den Schmelzpunkt des Cholesterins.

Nachdem sich aus dem Vorstehenden ergibt, dass der Körper, welcher aus dem Trichlorcholestan durch Behandlung mit Eisessig und Zinkstaub, sowie aus dem Cholesterylchlorid durch Einwirkung von Zinkacetat entsteht, nichts anderes ist, als Cholesterylacetat, so muss seine Bildung nach den beiden folgenden Gleichungen vor sich gehen:

$$\text{I. } 2\,C_{27}H_{43}Cl_3+(C_2H_3O_2)_2Zn+4\,H = 2\,C_{29}H_{46}O_2+4\,HCl+ZnCl_2$$

$$\text{II. } 2\,C_{27}H_{43}Cl+(C_2H_3O_2)_2Zn = 2\,C_{29}H_{46}O_2+ZnCl_2.$$

Diese Bildungsweise erscheint nur darum auffallend, da von Walitzky[1] die Angabe vorliegt, dass das Cholesteryl-

---

[1] Ber., IX, 1310.

chlorid beim Erhitzen mit Kalium-, Natrium- oder Silberacetat, weder in alkoholischen noch essigsauren Lösungen, unter verschiedenen Bedingungen hinsichtlich der Temperatur, Dauer und Concentration, in das Cholesterylacetat übergeführt wird. Bei den Versuchen Walitzky's blieb das Chlorid unverändert, oder verlor Chlor und lieferte ein in Äther leicht lösliches Harz.

Wir haben selbst einen Versuch mit Kaliumacetat und Eisessig angestellt, wobei wir so wie Walitzky kein Acetat erhielten. Das Zinkacetat wirkt demnach in anderem Sinne als die oben genannten Acetate.

Aus dem Versuch mit dem Trichlorcholestan geht auch hervor, dass sich, wie wir erwartet haben, die beiden addirten Chloratome anders verhalten als das substituirte Chlor. Die beiden ersteren werden einfach herausgenommen, das letztere durch Acetoxyl ersetzt.

In gleicher Weise wie Eisessig neben Zinkstaub wirken auch Propionsäure und Buttersäure.

Wenn man Cholesterylchlorid mit dem zehnfachen Gewicht wasserfreier Propionsäure und etwas Zinkstaub durch mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, das durch Eingiessen in Wasser ausgefällte Product mit Äther aufnimmt, die ätherische Lösung wiederholt mit Wasser durchschüttelt und den Äther verdunstet, so erhält man Cholesterylpropionat, das durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein erhalten wird. Ein solches Product, viermal umkrystallisirt, zeigte den Schmelzpunkt 97—98° C., sowie die von Obermüller angegebenen Eigenschaften und gab bei der Analyse nach dem Trocknen im Wasserbad-Trockenschranke folgende Zahlen:

0·2328 *g* gaben 0·2337 *g* Wasser und 0·6962 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

| | Berechnet für $C_{30}H_{48}O_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C........ | 81·82 | 81·56 |
| H........ | 10·91 | 11·15 |

In gleicher Weise wie das Acetat und das Propionat konnte endlich auch das schon von Berthelot[1] beschriebene Butyrat erhalten werden.

---

Nach der Veröffentlichung unserer ersten Abhandlung über das Cholesterin erschienen die Mittheilungen von A. v. Baeyer[2] und J. Thiele[3] über die Bildung blauer Nitrosochloride bei der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure und Natriumnitrit auf Körper mit tertiär-tertiärer Doppelbindung. Wir hatten in Punkt 3 unserer Schlussfolgerungen als einfachste Erklärung der Erscheinungen, welche bei den Halogenadditionsproducten der Cholestenkörper zu beobachten sind, eine derartige Bindung herangezogen. Ein Versuch ergab, dass das Cholesterin sowie das Cholesten eine Blaufärbung beim Zusammenbringen mit alkoholischer Salzsäure und Natriumnitrit nicht zeigt. Wir müssen die Aufklärung dieses Punktes unseren weiteren Studien überlassen.

Bei diesen Versuchen haben wir die Beobachtung gemacht, dass das Cholesterin sowie das Cholesten mit concentrirter alkoholischer Salzsäure behandelt, chlorhaltige krystallisirte Körper liefern, mit deren Studium wir uns nunmehr beschäftigen. Betreffs des Cholesterins wollen wir gegenwärtig nur bemerken, dass dabei nicht eine einfache Addition von Salzsäure erfolgt, sondern dass sich ein complicirterer Körper bildet.

---

1 Ann., 112, 359.
2 Ber. 1894, 442.
3 Ebd. 454.

# Über die Einwirkung des Stickoxydes auf einige Metalle bei höherer Temperatur

von

**F. Emich.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz.

Als ich vor etwa zwei Jahren im Begriffe stand, eine Arbeit über die Einwirkung des Stickoxydes auf einige Metalle abzuschliessen, veröffentlichten Sabatier und Senderens eine Untersuchung[1] über denselben Gegenstand, deren Ergebnisse nur theilweise mit denen meiner Beobachtungen übereinstimmten. Dadurch war ich veranlasst, damals von der geplanten Publikation abzusehen, nicht nur, weil ich zu meiner Beruhigung in einigen Fällen, in welchen die französischen Forscher zu anderen Resultaten gelangt waren, die Experimente unter Anwendung möglichster Vorsicht wiederholen wollte, sondern auch, weil ich mir sagte, dass der Unbetheiligte schwer entscheidet, auf welcher Seite der Irrthum liegt, wenn nur ein Versuch dem anderen gegenübersteht.

Nach dieser Vorbemerkung kann auf den Gegenstand übergegangen werden.

## 1. Allgemeiner Theil.

Mit Rücksicht auf die Thatsache, dass das Stickoxyd zwischen 500° und 600° schon eine nachweisbare Zersetzung erleidet,[2] habe ich, gleich Sabatier und Senderens, die Ein-

[1] Compt. rend. *114*, 1429—1432.

[2] Berthelot, Compt. rend., *77*, 1448, und Emich, Monatshefte für Chemie, *13*, 615.

wirkung auf die Metalle in erster Linie bei oder unter der beginnenden Glühhitze studirt; in denjenigen Fällen, in welchen bei diesen Temperaturen keine Anzeichen einer Reaction beobachtet werden konnten, wurde die Wärmezufuhr nach und nach gesteigert, bis volle Rothgluth vorhanden war. Auf die Einhaltung ganz bestimmter Temperaturen habe ich vor dem Erscheinen der erwähnten französischen Arbeit keinen Werth gelegt, weil es doch gewiss — selbst bei der sorgfältigsten Regulirung des Wärmegrades von aussen her — nicht zu vermeiden war, dass die Reactionswärme ganz local eine unberechenbare Temperatursteigerung (die oft ein Erglühen der Metalle hervorrief) zustande brachte. Erst später wurde, um jedem Einwand zu begegnen, bei einzelnen Versuchen das Thermometer zu Hilfe genommen oder mit Dampfbädern gearbeitet.

Die Metalle gelangten, wie bei Sabatier und Senderens in möglichst fein vertheiltem Zustande zur Anwendung, meist in demjenigen, in welchem man sie bei der Reduction ihrer Oxyde im Wasserstoffstrome gewinnt. Trotz dieser feinen Vertheilung war die Einwirkung des Stickoxydes in der Regel beim ersten Versuch eine unvollständige, d. h. man konnte, einen Fall ausgenommen, durch einmaliges Erhitzen nicht das gesammte Metall in's Endproduct überführen; um zu diesem zu gelangen, musste man vielmehr das zu oxydirende Metall meist wiederholt zerkleinern und neuerdings in der Wärme mit Stickoxyd behandeln. Auf diesen Umstand haben die französischen Forscher anscheinend keine Rücksicht genommen, denn es wäre sonst ganz unerklärlich, dass sich in ihre Arbeit Irrthümer eingeschlichen haben, welche, kurz gesagt, darin bestehen, dass Sabatier und Senderens in einigen Fällen solche Oxydationsstufen als das Endproduct der Einwirkung ansehen, an welche das Stickoxyd noch Sauerstoff abzugeben vermag.

Dadurch wird allerdings das Hauptresultat der in Red stehenden Arbeit, dass man bei der Einwirkung von Stickoxy auf Metalle gewöhnlich Oxyde erhalte, welche verschiede sind von jenen, die an der Luft gebildet werden — derart beei flusst, dass es in dieser Form kaum aufrecht erhalten werd

kann. Nach meinen Versuchen liegt vielmehr der Unterschied zwischen der Wirkung des Sauerstoffes und der des Stickoxydes auf die Metalle in der Regel darin, dass die Oxydation, wenngleich zu demselben Endproduct führend, bei Anwendung von Stickoxyd weit langsamer verläuft.

Aus der folgenden Zusammenstellung geht hervor, inwieweit die Resultate der beiderseitigen Arbeiten im Einzelnen von einander abweichen; voranschicken muss ich nur noch, dass Sabatier und Senderens bei Mangan, Wolfram, Uran, Molybdän, Titan, Zinn und Vanadin nicht die Metalle, sondern sauerstoffarme Oxydationsstufen angewandt haben.

Es sind angeführt unter

I... die Oxyde, welche beim Erhitzen mit Sauerstoff entstehen,

II... die Oxyde, welche nach Sabatier und Senderens beim Erhitzen mit NO entstehen,

III... die Oxyde, welche nach meinen Versuchen beim Erhitzen mit NO entstehen.

Ferner bedeutet »...«, dass die Einwirkung nicht näher studirt wurde, »—«, dass keine stattfindet.

| Metall | I | II | III |
|---|---|---|---|
| Cu ....... | $CuO$ | $Cu_2O$ | $Cu_2O$ |
| Zn ....... | $ZnO$ | ... | $ZnO$ |
| Cd ....... | $CdO$ | ... | $CdO$ |
| Hg ....... | $HgO$ | — | — |
| Sn ....... | $SnO_2$ | $SnO_2$ | $SnO_2$ |
| Pb ....... | $Pb_3O_4$ | $PbO$ | $PbO$ |
| Cr ....... | $Cr_2O_3$ | ... | $Cr_2O_3$ |
| Mo ....... | $MoO_3$ | $MoO_2$ | $MoO_2$, $Mo_5O_{12}$, $MoO_3$ |
| W ....... | $WO_3$ | $W_2O_5$ | $WO_3$ |
| U ....... | $U_3O_8$ | »$U_2O_5$« | $U_3O_8$ |
| Mn ....... | $Mn_3O_4$ | $Mn_3O_4$ [1] | $Mn_3O_4$ |

[1] Die erste Angabe darüber rührt von Guntz her: Bull. d. l. soc. chimique, 3e série, th. VII—VIII, Nr. 10, p. 275.

| Metall | I | II | III |
|---|---|---|---|
| Fe ....... | $Fe_2O_3$ | FeO | $Fe_2O_3$ |
| Ni ....... | NiO | NiO | NiO |
| Co ....... | $Co_3O_4$ | »protoxyd« | $Co_3O_4$ |
| Ti ....... | $TiO_2$ | $TiO_2$ | ... |
| Vd ....... | $VdO_2$ | $(Vd_2O_3)$ [1] | ... |

Demnach liefern von den angeführten sechzehn Metallen nur Kupfer, Blei und Vanadin verschiedene Oxyde, je nachdem man sie im Sauerstoff- oder im Stickoxydstrome erhitzt. Bei Quecksilber liegt der Unterschied darin, dass dasselbe beim Siedepunkte auf Stickoxyd nicht einwirkt, Molybdän endlich bildet das Trioxyd erst bei längerem Glühen im Stickoxydstrome und dann nur wenig davon.

Im Folgenden sollen nur diejenigen meiner Versuche besprochen werden, welche von Sabatier und Senderens entweder nicht oder mit anderem Erfolge ausgeführt worden sind. Mit Rücksicht auf die obwaltenden Umstände wird man entschuldigen, dass hie und da eine etwas grössere Ausführlichkeit bei der Beschreibung Platz gegriffen hat.

## 2. Specieller Theil.

### Kupfer

gibt beim Erhitzen im Stickoxydstrome, wie ich[2] vor dem Erscheinen der Sabatier-Senderens'schen Arbeit angegeben habe, quantitativ Oxydul; zu demselben Resultate sind die französischen Forscher gelangt. Wir wollen hinzufügen, dass die Einwirkung nicht bloss bei feinvertheiltem, schwammförmigem, sondern auch bei dem als Drahtnetz angewandten Metall rasch und vollkommen vor sich geht.

### Zink,

das im zusammenhängenden Zustande oder als »Staub« im Stickoxyde erhitzt wird, wirkt erst bei mässiger Rothgluth in bemerkenswerthem Grade auf das Gas ein. Als man das reinste käufliche Metall im Rose'schen Tiegel mit der vollen Gebläseflamme erhitzte, erhielt man ein schön krystallinisches

[1] $Vd_2O_3$ veränderte sich beim Erhitzen im NO nicht.

[2] M. *13*, 76.

Product, das nach dem qualitativen Verhalten als Oxyd angesprochen werden musste. Wurde über reinsten Zinkstaub, welcher, in einem Kaliglasrohre auf mässige Rothgluth gebracht, zur Anwendung gelangte, Stickoxyd geleitet, so bildete das austretende Gas an der Luft keine braunen Dämpfe mehr. Das graue Product enthielt eine Spur Stickstoff,[1] der als Nitrid in demselben vorliegen dürfte (vergl. »Eisen«).

Mit Rücksicht auf diese Versuche ist die Angabe von H. N. Morse und John White,[2] »das Zink vermag bei starker Hitze Stickoxyd kaum zu reduciren«, entsprechend einzuschränken.

### Kadmium

gab, als Spähne davon in einem Schiffchen im Stickoxydstrome auf beginnende Rothgluth erhitzt wurden, gelbe bis braune Nadeln und schwarzbraune glänzende Körner. Die beiden Producte waren stickstofffrei, lösten sich in Salzsäure ohne Gasentwicklung und ohne Rückstand, die Lösungen gaben die Reactionen der Kadmiumsalze. Es lagen also die beiden Modificationen von Kadmiumoxyd vor, welche z. B. in Gmelin-Kraut's Handbuch[3] beschrieben werden.

Auch bei Anwendung eines Luftstromes erhält man leicht schön krystallinisches Oxyd, wenn derselbe recht langsam gewählt wird. Im Gegenfalle bedeckt sich das Kadmium mit einer festen Kruste, welche seiner Verdampfung, womit offenbar die Bildung des krystallinischen Productes zusammenhängt, hinderlich ist.

### Chrom.

Das nach Glatzel[4] bereitete schiefergraue, glanzlose Metallpulver zeigte beim beginnenden Glühen nur Andeutungen

---

[1] Zur Prüfung auf Stickstoff habe ich mit einem Gemenge, das aus der zu untersuchenden Substanz und Kaliumoxalat bestand, die Lassaigne'sche Probe (Erhitzen mit Natrium und Untersuchung auf Cyan) vorgenommen. Die Reaction gelang, was kaum bemerkt zu werden braucht, sehr schön mit allen der Controle halber benützten Stickstoffverbindungen, z. B. mit einer Reihe von Nitraten, einigen Nitriten, Ammonsalzen, mit Magnesiumstickstoff etc.

[2] Zeitschr. für anorgan. Chemie, *3*, 358.

[3] III. Bd., S. 63.

[4] B. d. d. ch. G., *23*, 2127.

einer Einwirkung auf das Stickoxyd. Es änderte sein Aussehen nicht und die Gewichtszunahme war gering.

Bei dunkler Rothgluth überzog sich das Chrom mit einer blauen Schichte, deren chemische Natur mit Rücksicht auf die Gegenwart von dem überschüssigen Metall und in Anbetracht der äusserst geringen Menge nicht ermittelt werden konnte.

Bei wiederholtem Erhitzen wurde die Masse, offenbar infolge Bildung von Chromoxyd, grün, doch war selbst durch zehnmaliges Glühen des jedesmal vorher im Achatmörser fein zerriebenen Productes keine Gewichtsconstanz zu erzielen. Die gesammte Gewichtszunahme entsprach nur einem Metallgehalt von 77·6%, während die Theorie für das Oxyd $Cr_2O_3$ 68·6% verlangt. Das Product war stickstofffrei.

| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. |
|---|---|---|---|---|---|
| Angewandt wurden.. | 0·4001 | 0·4210 | 0·4322 | 0·4385 | 0·4535 |
| Gewonnen wurden .. | 0·4221 | 0·4336 | 0·4404 | 0·4557 | 0·4617 |
| | 6. | 7. | 8. | 9. | 10. |
| Angewandt wurden.. | 0·4596 | 0·4641 | 0·4698 | 0·4733 | 0·4840 |
| Gewonnen wurden .. | 0·4666 | 0·4713 | 0·4743 | 0·4854 | 0·4991 |

Die geringe Gewichtszunahme beim Erhitzen auf beginnende Rothgluth machte die Annahme möglich, dass das reine Stickoxyd überhaupt nicht auf das Chrom wirke, sondern nur der kleine dissociirte Antheil. Dies scheint jedoch nicht der Fall zu sein, wie ein Versuch lehrt, bei welchem gewogene Mengen des Metalls einmal auf unverändertes, einmal auf theilweise zersetztes Stickoxyd wirkten:

In einem Verbrennungsrohre befanden sich in einer Entfernung von 30 *cm* von einander zwei mit Chrom beschickte Schiffchen, die auf ganz dunkle Rothgluth erhitzt wurden, während man das Stück zwischen ihnen so hell als möglich glühen liess. So kam Chrom Nr. 1 mit frischem, Chrom Nr. 2 aber mit etwas dissociirtem Stickoxyd zusammen. Die Temperatur der Schiffchen wurde selbstverständlich möglichst gleich gehalten, eher dem Chrom Nr. 1 etwas mehr Hitze gegeben.

Chrom Nr. 1 wog 0·6131 *g* und nahm um 0·0227 *g* oder 3·7% zu.
Chrom Nr. 2 wog 0·5064 *g* und nahm um 0·0206 *g* oder 4·1% zu.

Dann wurden die Schiffchen vertauscht und der Versuch wiederholt.

Chrom Nr. 2 (Platz Nr. 1) nahm um 0·0031 *g* oder 0·6% zu.
Chrom Nr. 1 (Platz Nr. 2) nahm um 0·0031 *g* oder 0·5% zu.

## Molybdän.

Zur Darstellung des Metalles wurde käufliches reinstes Molybdänsäureanhydrid im Luftstrome sublimirt, und dann mit Wasserstoff bei nach und nach bis zur Gelbgluth gesteigerten Hitze reducirt. In dem gewonnenen grauen, glanzlosen Product waren die Formen der Molybdänsäurekrystalle noch deutlich erkennbar; es erlitt bei neuerlichem heftigen Glühen im trockenen Wasserstoffstrome keine Gewichtsänderung.

Beim Erhitzen im Stickoxydstrome erhielt ich zuerst eine broncefarbige Masse (Di- oder Sesquioxyd), später eine blauviolette Verbindung (Dioxyd oder wahrscheinlicher $Mo_5O_{12}$) und schliesslich, als Rothgluth angewandt wurde, eine kleine Menge von Molybdäntrioxyd. — Quantitative Bestimmungen auszuführen war nicht möglich, weil sichtlich stets Gemenge verschiedener Oxyde vorlagen. Man hatte also zur Feststellung der chemischen Natur nur einen zum Theil unsicheren Anhaltspunkt: die Farbe, welche zufolge der vorliegenden Angaben[1] bei den niederen Oxyden je nach den Gewinnungsmethoden eine verschiedene sein kann.

Sabatier und Senderens haben beim Erhitzen von Molybdänsesquioxyd im Stickoxydstrom Erglühen und Bildung einer violetten Verbindung, welche sie für Dioxyd erklären, beobachtet.

## Wolfram,

aus sorgfältig gereinigtem Trioxyd wie Molybdän bereitet, erglühte im gepulverten Zustande, wenn es im Stickoxydstrome auf etwa 500° erhitzt wurde und bildete unter beträchtlicher Anschwellung traubige Massen, die zweifellos nicht einheitlicher Natur waren, indem einzelne Partien gelb, andere braun, wieder andere grün bis blau erschienen.

Nach viermaligem Zerreiben und Glühen im Gasstrome betrug, nachdem das Product rein gelb geworden und Gewichtsconstanz eingetreten war, der Metallgehalt 79·28%, es lag also Trioxyd vor, welches 79·31% Wolfram enthält.

| | 1. | 2. | 3. | 4. |
|---|---|---|---|---|
| Angewandt ....... | 0·6926 | 0·4730 | 0·4753 | 0·4750 *g* |
| Gewonnen ....... | 0·8590 | 0·4782 | 0·4780 | 0·4751 *g* |

Das Product der ersten Einwirkung wurde mit negativem Erfolge auf Stickstoff geprüft.

---

[1] Vergl. z. B. Dammer's neues Handbuch der anorg. Ch., III, 592.

Sabatier und Senderens haben aus Wolframdioxyd unter Erglühen blaues »Pentoxyd« erhalten.

## Uran.

Die Darstellung des Metalles erfolgte nach Peligot-Zimmermann[1] durch Reduction von Tetrachlorid mit Natrium in einer verschraubten Stahlbombe.

Das Product, ein feines, schwarzes Pulver, war nicht ganz oxydfrei, denn 0·3888 *g* nahmen beim Glühen an der Luft 0·0651 *g* auf, woraus sich für das entstandene Uranuranat 85·6% Metall statt 84·9% berechnen würden; für meine Zwecke war dieser Umstand belanglos.

Das Metall verbrannte im Stickoxydgas äusserst leicht und mit fast blendender Lichterscheinung; nach dreimaligem Erhitzen war nahezu Gewichtsconstanz eingetreten:

| | 1. | 2. | 3. |
|---|---|---|---|
| Angewandt...... | 0·3790 | 0·4314 | 0·4351 *g* |
| Gewonnen ...... | 0·4368 | 0·4377 | 0·4357 *g* |

Das Product enthielt also 85·4% Metall, es war stickstofffrei (was mit Rücksicht auf die von Uhrlaub behauptete, von Hillebrand[2] jedoch widerlegte Existenz eines Oxynitrides $U_{10}N_4O_{18}$ erwähnt werden mag). Beim Glühen im Sauerstoffe änderte es sein Gewicht nicht wesentlich.

0·5675 *g* (von anderer Darstellung, wobei nach viermaligem Erhitzen Gewichtsconstanz eingetreten war) gaben 0·5667 *g*.

Es lag also Uranuranat $U_3O_8$ vor.

Sabatier und Senderens geben an, beim Erhitzen von Uranoxydul $UO_2$ unter 500° im Stickoxydstrom die schwarze Verbindung $U_2O_5$ erhalten zu haben.

Hiezu muss zunächst bemerkt werden, dass nach Cl. Zimmermann's äusserst sorgfältigen und ausführlichen Untersuchungen[3] die »Verbindung« $U_2O_5$ von Peligot kein einheitlicher Körper ist.

---

1 B. B. *15*, 840.

2 Zeitschr. für anorgan. Ch., *3*, 241.

3 A. d. Ch., *232*, 273 ff.

Trotzdem habe ich Versuche mit Uranoxydul nach dem Erscheinen der französischen Arbeit aufgenommen; es ist mir aber nicht gelungen, etwa durch mehrtägiges Erhitzen von Uranoxydul mit Stickoxyd auf 360° jenem die einem Oxyd $U_2O_5$ entsprechende Sauerstoffmenge zu appliciren.

Der Versuch wurde folgendermassen angestellt: 1 *g* Uranoxydul, gewonnen durch Reduction von Uranuranat mit Wasserstoff bis zur Gewichtsconstanz, wurde in ein Einschmelzrohr von circa 120 $cm^3$ Inhalt gebracht. Dasselbe wurde ausgepumpt, dann mit Stickstoff gefüllt, dieser durch Stickoxyd verdrängt, später zugeschmolzen und endlich 70 Stunden ununterbrochen im Quecksilberdampfbad erhitzt. Vom gebildeten Product nahmen 1·0318 *g* beim Glühen an der Luft um 0·0215 *g* oder 2·09% zu, ein Oxyd von der Formel $U_2O_5$ hätte nur 0·95% aufnehmen dürfen. Ebensowenig habe ich beim Leiten von Stickoxyd über Uranoxydul, das im Schiffchen im Verbrennungsrohr bis fast zum Glühen erhitzt wurde, ein solches Oxyd gewinnen können.

Berücksichtigt man noch, dass Sabatier und Senderens analytische Daten über das angebliche $U_2O_5$ nicht mittheilen, sondern höchstwahrscheinlich die Natur des Productes nur aus der schwarzen Farbe (die aber nach Cl. Zimmermann unter Umständen auch dem Oxyd $U_3O_8$ zukommt) erschlossen haben, so wird man nicht fehlgehen, wenn man die Angabe der genannten Autoren als eine irrthümliche bezeichnet.

## Eisen.

Sabatier und Senderens geben an, dass sich schwammförmiges Eisen bei 200° im Stickoxydstrome entzünde, das Product sei »protoxyd gris noir«, in welchem 77·0% Metall gefunden werden, die Rechnung verlange auch 77·0% Fe.

An dieser Angabe ist zunächst ein Versehen zu berichtigen, denn ein Oxyd mit 77·0% Eisen existirt nicht; Eisenoxydul, das allein gemeint sein kann, enthielte 77·78% Metall.

Ich kann bestätigen, dass die Entzündung von fein vertheiltem Eisen im Stickoxyde sehr leicht erfolgt (eine Temperaturmessung habe ich hier so wenig wie in anderen Fällen vorgenommen, weil der Entzündungspunkt sicher von der Fein-

heit des Materials abhängt und constante Resultate kaum erzielbar sein dürften).

Bei den ersten Versuchen (*A*) wurde Eisen im Schiffchen im Verbrennungsrohre erhitzt und nach dem Verglimmen noch etwa drei Viertelstunden auf beginnender Rothgluth erhalten. Nach dem Erkalten entfernte man (wie in allen Fällen, wo nichts Näheres angegeben ist) das im Rohre befindliche Stickoxyd durch schnelles Evacuiren und zerrieb den Inhalt des Schiffchens. Das Product hatte etwa die Farbe des gepulverten Rotheisensteins, gab aber an den Magnet noch viel ab. Nach zweimaliger weiterer Oxydation nahm es bei neuerlichem Erhitzen nur mehr um 0·2 *mg* zu und enthielt 70·3% Eisen.

0·1713 *g* gaben nach der Reduction mit Wasserstoff 0·1205 *g*.

Es lag also Eisenoxyd (das 70·0% Fe enthält) vor.

Nach dem Erscheinen von Sabatier und Senderens' Abhandlung habe ich versucht, durch Anwendung eines geringeren Hitzegrades das erwähnte schwarzgraue Eisenoxydul zu gewinnen. Es ist mir aber weder bei 360° noch bei 450° gelungen, einen einheitlichen Körper von der durch die Formel FeO ausgedrückten Zusammensetzung zu erhalten. Wir wollen zunächst einen Versuch genauer beschreiben, bei welchem die Einwirkung bei der Temperatur des siedenden Schwefels stattfand.

Versuch *B*. In ein zum vierten Theile mit Schwefel gefülltes Kölbchen wurde eine Eprouvette eingesetzt, in welche eine zweite gewogene eingefügt werden konnte. Die letztere beschickte man mit 1·5858 *g* Eisenschwamm und adjustirte sie im übrigen derart, dass sich ein beliebiger Gasstrom ins Innere leiten liess. Nun wurde die darin befindliche Luft durch reinen Stickstoff, dieser dann durch Stickoxyd verdrängt, ferner der Schwefel zum Sieden erhitzt und der Apparat drei Viertelstunden in Thätigkeit gelassen; schliesslich musste das Product im Stickstoffstrome erkalten.

Nach dem Auseinandernehmen des Apparates wog das oxydirte Metall 1·8115 *g*, die Einwirkung hatte aber sichtlich nur einen Theil des Eisens betroffen. Das Product war grauschwarz; es wurde nach dem Zerreiben vom Magnet stark und

bis auf das letzte Theilchen angezogen, enthielt also offenbar noch kein Eisenoxyd oder nur sehr wenig davon. Man trocknete das Pulver (wie bei ähnlichen Versuchen stets! — weil während des Zerreibens immer etwas Feuchtigkeit aufgenommen wurde) im Stickstoffstrome bei etwa 250° und behandelte es hierauf wie oben wieder mit Stickoxyd, wobei 1·8064—1·9476 *g* gaben. Beim neuerlichen Zerreiben kamen noch unangegriffene Metallflitter zum Vorscheine und nach dem Behandeln mit dem Magnet blieb eine kleine Menge (2 *mg*) eines rothes Pulvers übrig. Nach der dritten Behandlung (1·9289 *g* gaben dabei 1·9781 *g*) hatte das Präparat einen rothbraunen Schimmer und lieferte 80 *mg* rothes Pulver. (Das Product hatte jetzt ganz annähernd den Eisengehalt des Oxyduls, nämlich 79·7%.)

Nachdem die geschilderten Operationen noch zweimal wiederholt worden waren, hatte man etwa ein Viertel Gramm einer Substanz erhalten, welche vom Magnet kaum angezogen wurde und bei neuerlichem Erhitzen auf 450° im Stickoxyd keine beträchtliche Gewichtszunahme erlitt: 0·2371 *g* gaben 0·2386 *g*. — Bei der Reduction mit Wasserstoff erhielt man aus 0·2320 *g* Substanz 0·1649 *g* Eisen oder 71·1%. Es lag also zwar noch kein reines Eisenoxyd (welches 70·0% Fe enthält) vor; wenn man aber bedenkt, dass der Körper, wie gesagt, von rother Farbe war, und dass Eisenoxyduloxyd schon 72·4% Metall enthält, so wird man über die Natur des bei genügend langer Einwirkung zu erwartenden Körpers nicht Zweifel hegen.

Bei einem analog unter Anwendung von Quecksilberdampf angestellten Versuch erhielt man nach der vierten Oxydation eine Spur des rothbraunen Pulvers.

Als einen weiteren Versuch dieser Art führe ich noch den folgenden an.

Versuch *C*. Eine kleine Menge mit Wasserstoff reducirten Eisens wurde in ein U-förmig gebogenes Einschmelzrohr gebracht, welches man vor dem Schliessen erst mit Stickstoff, dann, um diesen zu verdrängen, mit Stickoxyd füllte. Der Inhalt des Rohres war derart bemessen, dass das Stickoxyd nöthigenfalls das ganze Eisen in Oxyd hätte überführen können. Das Rohr erhitzte man acht Stunden lang im Schwefeldampf und

verdrängte hierauf das darin befindliche Gas wieder durch Stickstoff. Das zusammengebackene oxydirte Metall lieferte beim Zerreiben im Achatmörser ausser Flittern von unangegriffenem Eisen eine verhältnissmässig gar nicht unbedeutende Menge eines rothbraunen Pulvers, offenbar Eisenoxyd.

Es wurde weiters untersucht, ob Eisenoxyduloxyd in der Hitze auf Stickoxyd einwirkt und gefunden, dass dies ganz zweifellos der Fall ist. Die Einzelnheiten des Versuches waren die des unter *B* besprochenen, mit dem Unterschiede, dass sich das Eisenoxyduloxyd neben einem Thermometer im Porzellanschiffchen im Verbrennungsrohr befand.

Versuch *D*. 0·9619 *g* Eisenoxyduloxyd wurden im Stickstoffstrome auf 380° erhitzt, der Stickstoff wurde durch Stickoxyd verdrängt und nach drei Viertelstunden wieder Stickstoff eingeleitet, während der Apparat abkühlte. Das Präparat war rothbraun geworden und hatte um 0·0271 *g* an Gewicht zugenommen. — Bei einem anderen Versuch zeigten 0·2318 *g* eine Gewichtsvermehrung um 0·0079 *g*.

Darnach kann mit Sicherheit behauptet werden, dass das Eisenoxyd das Endproduct der Einwirkung von Eisen auf Stickoxyd darstellt.

Bemerkenswerth ist noch, dass das mit Stickoxyd oxydirte Eisen stets geringe Mengen von Stickstoff enthält, welche u. A. leicht nachgewiesen werden können, wenn man die Probe in einem verschliessbaren Gläschen mit Wasser anrührt und einen rothen Lakmuspapierstreifen darüber gibt; derselbe wird nach einiger Zeit stets blau.

In welcher Form ist der Stickstoff in dem Producte enthalten?

Die Analyse kann auf diese Frage keine Antwort geben, schon desshalb nicht, weil die Stickstoffmengen sehr klein sind. In zwei Fällen betrugen sie 0·1 und 0·05%.

1. 1·2297 *g* Substanz gaben, mit Lauge gekocht, Ammoniak, welches 0·25 $cm^3$ Salzsäure (1 $cm^3$ = 5·45 *mg* $NH_3$) neutralisirte. Das Präparat war durch einmaliges Überleiten von Stickoxyd über Eisenschwamm erhalten worden, es enthielt 84·1% Eisen (0·7707 *g* gaben 0·9261 *g* Eisenoxyd).

2. 2·9775 *g* Substanz lieferten Ammoniak, das 0·35 *g* der obigen Säure neutralisirte; das wie oben gewonnene Präparat enthielt 82·4% Eisen (0·6168 *g* gaben 0·7261 *g* Oxyd).

Es bleibt also nur zu überlegen, ob unter den gegebenen Umständen die Entstehung einer Eisen-Stickstoff-Sauerstoff- oder die einer Eisen-Stickstoff-Verbindung mehr Wahrscheinlichkeit für sich hat. Wenn man bedenkt, dass die bekannten Eisensalze der Salpetersäure in höherer Temperatur nicht sehr beständig sind, wenn man dem entgegenhält, dass der Eisenstickstoff nach Rogstadius[1] bei Gegenwart von überschüssigem Eisen Weissgluth verträgt, und nach Briegleb und Geuther[2] direct aus seinen Bestandtheilen entstehen kann, wenn man endlich berücksichtigt, dass bei der Einwirkung von Eisen auf Stickoxyd nascirender Stickstoff vorhanden ist, so wird man zur Annahme gedrängt, dass der Stickstoffgehalt des Oxydationsproductes durch kleine Mengen von Eisennitrid bedingt wird. Damit steht in Einklang, dass das aus Eisenoxyduloxyd und Stickoxyd entstehende Product stickstofffrei ist.

Ich habe mich vergebens bemüht, den Versuch — Erhitzen von Eisen im Stickoxydstrome — derart anzuordnen, dass, wenn auch nur für kurze Zeit, sichtlich ein völliger Verbrauch des Stickoxydes eingetreten wäre: man kann stark oder schwach erhitzen, viel oder wenig Eisen nehmen, den Gasstrom schnell oder langsam wählen, es gelingt nicht, eine vorgelegte Sperrflüssigkeit zum Zurücksteigen zu bringen.

## Kobalt.

Sabatier und Senderens geben an, dass sich schwammförmiges Kobalt bei 150° im Stickoxydstrome entzünde und braunes »protoxyd« bilde; eine Analyse wird nicht mitgetheilt.

Ich hatte vor dem Erscheinen der vielerwähnten Arbeit ebenfalls schon beobachtet, dass die Entzündung vor dem Beginne des Glühens erfolgte. Das Product war schwarz, vielleicht mit einem Stich ins Grüne, doch ist dieser Umstand mit Rücksicht auf die verschiedenen Färbungen, welche viele Oxyde je nach dem Zustande ihrer Vertheilung zeigen, kaum von Belang. Das einmal oxydirte Metall gab mit Salzsäure noch Wasserstoff; es wurde, wie dies beim Eisen (Versuch *A*) beschrieben

---

[1] Gmelin-Kraut's Handb., III, 365.
[2] Ann. d. Chemie, *123*, 238.

ist so lange abwechselnd gepulvert und erhitzt, bis die Gewichtszunahme einige Zehntelmilligramme betrug. Ich führe von einem Versuch die Daten an.

| | 1. | 2. | 3. | 4. |
|---|---|---|---|---|
| Angewandt ....... | 0·3638 | 0·4809 | 0·4835 | 0·4821 *g* |
| Gewonnen ........ | 0·4831 | 0·4851 | 0·4840 | 0·4824 *g* |

Die totale Gewichtszunahme entsprach einem Metallgehalt von 74·5% für das Endproduct.

In einem anderen Falle enthielt dasselbe nach siebenmaligem Erhitzen 73·9%. Diese Zahlen sprechen für die Bildung von Oxyduloxyd $Co_3O_4$, welches 73·44% Kobalt enthält. Die Producte entwickelten mit Salzsäure Chlor.

So weit war meine Untersuchung abgeschlossen, als die Arbeit der französischen Forscher erschien und in mir Zweifel erweckte, ob ich die Oxydation doch nicht durch Anwendung einer zu hohen Temperatur — ich hatte bei Dunkelrothgluth gearbeitet — zu weit getrieben hätte.

Die Versuche wurden daher neuerdings aufgenommen, dabei aber nicht vom Metall, sondern vom Kobaltoxydul ausgegangen, in der Voraussetzung, dass dieses beim Erhitzen im Stickoxydstrome an Gewicht nicht zunehmen würde, wenn es selbst das Einwirkungsproduct von Stickoxyd auf Kobalt darstellt, oder wenn diese Rolle einem noch sauerstoffärmeren Oxyde zufiele.

Behufs Gewinnung von Kobaltoxydul fällte man Kobaltnitrat mit Kaliumcarbonat, trocknete den vollkommen ausgewaschenen Niederschlag nach Entfernung der obersten Partien, welche sich anscheinend etwas oxydirt hatten und glühte ihn im Stickstoffstrome. Das Product war ein grüngraues Pulver, welches mit Salzsäure keine nachweisbaren Mengen von Chlor entwickelte und 78·63% Metall enthielt.

1·2770 *g* gaben bei der Reduction mit Wasserstoff 1·0042 *g* Metall. Die Rechnung verlangt für CoO 78·67%.

Das Kobaltoxydul wurde bei einer Reihe von Versuchen genau wie das Eisenoxyduloxyd (Versuch *D*) im Stickoxydstrome erhitzt. Die Producte waren dunkelgrau bis schwarz,

entwickelten mit Salzsäure Chlor und enthielten keinen Stickstoff (wovon man sich nicht nur in der beim Zink angegebenen Weise, sondern in einem Falle überdies durch einen nach Art der Dumas'schen Bestimmung angeordneten Versuch überzeugte).

In der folgenden Übersicht sind die Einzelheiten der Versuche zusammengestellt.

| Versuch | Angewandte Oxydulmenge | Temp. (uncorr.) | Dauer | Gewicht nach NO-Einwirkung | Zunahme *g* | Zunahme % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 0·4964 *g* | 400° | $1^h$ | 0·5047 *g* | 0·0083 | 1·7 |
| II | 0·2590 | 400 | 1 | 0·2685 | 0·0095 | 3·7 |
| III | 0·1900 | 404 | $^3/_4$ | 0·1941 | 0·0041 | 2·1 |
| IV | 0·2907 | 401 | 2 | 0·3070 | 0·0163 | 5·7 |
| V | 1·2770 | 396 | $1^3/_4$ | 1·3210 | 0·0440 | 3·2 |

Da mithin zweifelsohne das Stickoxyd auf Kobaltoxydul in bemerkenswerthem Grade einwirkt, kann dieses unmöglich das Endproduct der Reaction sein; als solches ist vielmehr ein sauerstoffreicheres Oxyd, nach dem früher Angegebenen höchstwahrscheinlich das Kobaltoxyduloxyd zu bezeichnen.

Wenn auch die Reihe der untersuchten Metalle keine grosse ist, so würde sie immerhin zur Aufstellung einiger allgemeiner Gesichtspunkte genügen; ich gedenke auf dieselben zurückzukommen, wenn einmal das Verhalten der Nichtmetalle zu Stickoxyd genau studirt ist.

---

Es möge gestattet sein, anhangsweise noch einen anderen Gegenstand zu berühren.

Im Jahre 1892 habe ich ein paar Versuche beschrieben,[1] aus denen hervorging, dass Stickoxyd und Sauerstoff, welche behufs vollkommener Trocknung mit Phosphorpentoxyd in Röhren eingeschlossen waren, bei ihrem Zusammentreffen unter Bildung brauner Dämpfe reagirten. Seither ist eine

[1] Monatshefte für Chemie, *13*, 86.

vorläufige Mittheilung von Baker[1] erschienen, nach welcher die beiden Gase im vollkommen trockenen Zustande nicht auf einander wirken.

Es liegt mir selbstverständlich vollkommen ferne, die Resultate anzuzweifeln, welche der auf diesem Gebiete hochverdiente englische Forscher veröffentlicht hat, ich möchte nur bemerken, dass ich seit dem Erscheinen der Baker'schen Arbeit, die seinerzeit von mir beschriebenen Versuche verschieden abgeändert wiederholt, die beiden Gase bis zu drei Vierteljahren mit Phosphorpentoxyd (auch mit Schwefelsäure) getrocknet und trotzdem stets sofortige Bräunung beobachtet habe, wenn die das eine Gas vom anderen trennende Scheidewand durchstossen wurde. Es scheint also, dass für meine Versuchsanordnung wirklich der Einwand Traube's[2] gilt, d. h. dass die Phosphorsäure die Rolle des Sauerstoffüberträgers, welche sonst dem Wasser zukommt, übernommen hat.

---

[1] Chem. News, *67*, 263.
[2] Berl. Ber., *26*, 1475.

# Über Stickstoffverbindungen des Mangans

von

**O. Prelinger.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz.

Über die Verbindungen der Metalle mit Stickstoff findet man in der Literatur sehr zerstreute und kärgliche Angaben. Die ersten eingehenderen Versuche, solche Verbindungen darzustellen, rühren, wie es scheint, von Despretz[1] her, welcher Eisen, Kupfer, Gold, Quecksilber und Platin im Ammoniakstrom erhitzte. Bald nachher wurden von verschiedenen Forschern auch andere Metalle in dieser Hinsicht geprüft. 1862 studirten Briegleb und Geuther[2] die Affinitäten des Stickstoffs zu Metallen und lieferten die ersten Analysen des von Deville und Caron[3] entdeckten Magnesiumstickstoffs. Drei Jahre später beschäftigte sich Stahlschmidt[4] gründlich mit dem Stickstoffeisen, um den Ansichten Fremy's über die Stahlbildung entgegen zu treten. Auffallend ist es, dass mit Ausnahme einer flüchtigen Notiz,[5] auf die ich später zurückkommen werde, keine Angaben über Versuche, Stickstoff mit Mangan zu verbinden, vorhanden sind. Die vielfache Ähnlichkeit, welche das Magnesium mit Mangan aufweist, liess es möglich erscheinen, dass auch das letztere beim Erhitzen mit Stickstoff in Reaction treten könne. Ein Vorversuch, der darin bestand, dass ich Mangan in Stickstoff glühte, ergab ein Resultat, das mich ermunterte, Versuche in exacter Weise durchzuführen.

---

1 Pogg. Ann., 1829, 93. Bd., S. 296.

2 Ann. der Chemie, 1862, 123. Bd., S. 228.

3 Ann. der Chemie, 1857, 101. Bd., S. 359.

4 Pogg. Ann., 1865, 201. Bd. S. 37.

5 Chemical News, 1887, 55. Bd., S. 155.

Das Mangan, das ich benützte, wurde auf elektrolytischem Wege gewonnen, indem ich eine Manganchlorürlösung elektrolysirte und als Kathode Quecksilber verwendete. Das hiebei gebildete Manganamalgam wurde im Wasserstoffstrom erhitzt, so dass reines Mangan zurückblieb. Ausführlicheres darüber findet man in meiner Arbeit »Zur Chemie des Mangans«.[1]

Der Stickstoff wurde aus einer Lösung von Chlorammonium und Natriumnitrit unter Zusatz von doppeltchromsaurem Kalium dargestellt und in einen grossen Gasometer gefüllt. Bevor das Gas mit dem Mangan in Berührung treten konnte, musste es concentrirte Schwefelsäure, festes Ätzkali, einen Chlorcalciumthurm, ein Rohr mit glühender Kupferspirale und nochmals concentrirte Schwefelsäure passiren. Ausserdem lag im Reactionsrohre selbst, in kurzer Entfernung von der Probe, eine glühende Kupferspirale sowie ein Schiffchen mit ebenfalls glühendem Mangan, um so die letzten Spuren von Sauerstoff oder Feuchtigkeit zurückzuhalten.

Das zu den späteren Versuchen dienende gasförmige Ammoniak wurde aus stärkstem Salmiakgeist durch gelindes Erwärmen erhalten. Dasselbe wurde vor seinem Eintritt in das Reactionsrohr ebenfalls durch mehrere Vorlagen geleitet, zunächst in eine concentrirte Ätzkalilösung, die zu dem Zwecke eingeschaltet war, um die Geschwindigkeit des Gasstromes beobachten zu können, ferner durch zwei Thürme von einer Gesammtlänge von 65 *cm*, gefüllt mit scharf ausgeglühtem Kalk, ein U-Rohr mit einer 60 *cm* hohen Schichte von Stücken frisch umgeschmolzenen Ätzkalis und nochmals durch eine 35 *cm* hohe Kalkschichte.

Verhalten von Mangan und Manganamalgam gegen Stickstoff. Eine gewogene Menge fein vertheilten Mangans wurde in ein Schiffchen gefüllt und in einem schwer schmelzbaren Glasrohr bis zur Rothgluth im Stickstoffstrom erhitzt. Selbstverständlich wurde vorerst die Luft durch Stickstoff völlig verdrängt, dann das vorliegende Kupfer und Mangan geglüht, ehe die Probe erhitzt wurde. Es zeigte sich keine weitere Erscheinung, als dass das Mangan eine dunklere

[1] Monatshefte für Chemie, 1893, S. 353.

Färbung annahm, die namentlich auf der Oberfläche deutlich sichtbar war. Dagegen behielten die unteren Partieen mehr oder weniger ihr früheres Grau. Die anfangs lockere Masse erschien zusammengebacken, sie wurde mit einer Platinnadel vorsichtig aufgelockert und neuerdings dem Stickstoffstrom bei Rothgluth ausgesetzt. Die Gewichtszunahme, die nach dem ersten Glühen stattfand, konnte jedoch selbst bei wiederholtem Auflockern und Erhitzen nicht oder nur sehr wenig erhöht werden, wie die Zahlen in nachfolgender Tabelle beweisen:

I.

| Mn | Nach dem Glühen im Stickstoff | Nach nochmaligem Glühen | N-Aufnahme | Die Verbindung enthält | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Mn % | N % |
| 0·3243 | 0·3582 | 0·3582 | 0·0339 | 90·54 | 9·46 |
| 0·1891 | 0·2066 | 0·2080 | 0·0189 | 90·92 | 9·08 |
| 0·3129 | 0·3429 | 0·3439 | 0·0310 | 90·98 | 9·02 |
| 0·3092 | 0·3396 | 0·3404 | 0·0312 | 90·84 | 9·16 |
| Im Mittel ..... | | | | 90·82% | 9·18% |

Das Mangan vereinigte sich demnach mit dem Stickstoff zu einer Verbindung, die im Mittel 9·18% Stickstoff enthielt.

Erhitzt man Manganamalgam rasch im Stickstoffstrom, bis das Quecksilber vollständig abdestillirt ist, dann tritt die Vereinigung des Stickstoffs mit dem Mangan unter so lebhaftem Erglühen ein, dass die Erscheinung selbst bei Tageslicht deutlich wahrgenommen wird. Dass hiebei thatsächlich eine Verbindung der beiden Elemente stattfindet, beweist auch das schnelle Zurücksteigen von vorgelegtem Wasser, das trotz unverändert starkem Zuströmen des Stickstoffs nicht zum Fallen gebracht werden kann.

Der Versuch wurde auch in der Weise abgeändert, dass ich von Manganamalgam das Quecksilber bei möglichst niederer Temperatur und unter vermindertem Druck (abgelesen wurden

160 *mm*) abdestillirte und hierauf das zurückgebliebene Mangan auf Rothgluth bei gewöhnlichem Atmosphärendruck im Stickstoffstrom weiter erhitzte. Das langsame Abdestilliren hatte den Zweck, einen möglichst porösen Manganschwamm zu schaffen, der geeignet wäre, dem entgegenströmenden Stickstoff eine grosse Oberfläche zu bieten. Die in nachfolgender Tabelle II angeführten Proben 1 und 2 sind derart hergestellt und zeigen, dass die Abänderung des Versuches keinen Einfluss auf das Ergebniss hatte.

Die erhaltenen Producte wurden analysirt. Zur Stickstoffbestimmung löste ich sie in verdünnter Salzsäure, übersättigte die Lösung mit starker Lauge und fing das dabei frei werdende Ammoniak über titrirter Salzsäure auf. Um mich von der Zulässigkeit dieser Methode zu überzeugen, machte ich auch eine Bestimmung nach Dumas. Das Resultat ist mit Berücksichtigung der Fehlerquellen, die dieser Methode anhaften, dasselbe. Das Mangan wurde in gesonderten Partien durch Glühen an der Luft bis zur Gewichtsconstanz und Wägung als Manganoxyduloxyd bestimmt. Letzteres wurde nach der Wägung auf Stickstoff geprüft und stets als frei von solchem befunden.

Nachstehende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der erhaltenen Resultate.

II.

| | Probe | N | N % | Mn | Mn % | Summe | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0·5992 | 0·0544 | 9·07 | — | — | — | |
| 2 | 0·4560 | 0·0413 | 9·05 | — | — | — | |
| 3 | 0·2111 | 0·0198 | 9·40 | — | — | — | nach Dumas |
| 4 | 0·2704 | 0·0247 | 9·14 | — | — | — | |
| 5 | 0·4430 | 0·0413 | 9·32 | — | — | 99·90 | |
| 6 | 0 3570 | — | — | 0·3234 | 90·58 | | |
| 7 | 0·3188 | 0·0290 | 9·10 | — | — | 99·82 | |
| 8 | 0·4226 | — | — | 0·3834 | 90·72 | | |
| | | | 9·18% N | | 90·65% Mn | | (Mittel) |

Der Procentgehalt der dargestellten Verbindung bewegt sich innerhalb geringer Grenzen, die daraus berechnete Formel ist $Mn_5N_2$, welche 9·27% N erfordert (Mn = 54·8; N = 14·01). Interessant ist es, dass Fremy[1] und nach ihm Silvestri[2] einen Eisenstickstoff von analoger Zusammensetzung dargestellt haben. Fremy hält das Bestehen verschiedener Verbindungen zwischen Eisen und Stickstoff für wahrscheinlich, wogegen Stahlschmidt nur eine solche, und zwar $Fe_2N$ mit 11·1% N annimmt.

Um festzustellen, ob sich unmittelbar nach erfolgtem Erglühen des Mangans schon die Verbindung $Mn_5N_2$ gebildet habe, habe ich von einer Probe Manganamalgam das Quecksilber im Stickstoffstrom abdestillirt, das Erglühen eintreten und hierauf das Product möglichst rasch erkalten lassen. 0·2575 *g* enthielten 0·0207 *g* N, somit 8·03% N. Dies beweist die Nothwendigkeit, das gebildete Product auch nach erfolgtem Erglühen noch einige Zeit im N-Strom zu erhitzen, wenn man die Verbindung von der angegebenen Zusammensetzung erhalten will.

Verhalten von Mangan und Manganamalgam im Ammoniakstrom. Zu einer nach Zusammensetzung und Eigenschaften verschiedenen Verbindung gelangte ich beim Erhitzen von Mangan oder Manganamalgam im Ammoniakstrom. In diesem Falle tritt kein Erglühen ein, die Masse nimmt einen metallischen Glanz an, der beim weiteren Erhitzen einer dunkelgrauen Färbung weicht. Nach ungefähr halbstündigem Glühen liess ich die Probe im Ammoniakstrom erkalten, entfernte von derselben die obere, meist etwas schillernde Oberfläche, zerrieb das Übrige und stellte es über concentrirte Schwefelsäure. Zur Analyse löste ich die Verbindung auf dem Wasserbade in verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Platin (ohne dieses erfolgt keine Lösung). Das Austreiben und Auffangen des entstandenen Ammoniaks geschah wie früher (Destillation mit starker Kalilauge). Die Manganbestimmung erfolgte wieder durch Glühen der Verbindung an der Luft bis zur Gewichtsconstanz.

---

[1] Jahresbericht für 1861, S. 284.

[2] Jahresbericht für 1876, S. 246.

Nachfolgende Tabelle gibt das Resultat der Analysen.

III.

| | Probe | N | N% | Mn | Mn% | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 0·6563 | 0·0894 | 13·62 | — | — | |
| 2. | 0·1430 | 0·0191 | 13·38 | — | — | |
| 3. | 1·029 | 0·1406 | 13·66 | — | — | |
| 4. | 0·2031 | 0·0278 | 13·70 | — | — | 98·1 |
| 4.' | 0·3860 | — | — | 0·3258 | 84·4 | |
| 5. | 0·4145 | 0·0566 | 13·66 | — | — | 97·96 |
| 5.' | 0·3754 | — | — | 0·3165 | 84·3 | |
| 6. | 0·3343 | 0·0458 | 13·70 | — | — | 96·5 |
| 6.' | 0·4148 | — | — | 0·3446 | 82·8 | |
| 7. | 0·2608 | 0·0351 | 13·43 | — | — | |
| | Im Mittel.......... | | 13·59% N | | 83·8% Mn | |

Die Formel $Mn_3N_2$ erfordert einen Stickstoffgehalt von 14·56%. Die erhaltenen Resultate nähern sich dieser Zahl; dass sie sich mit derselben nicht völlig decken, ist wohl begreiflich, da es kaum möglich ist, das gasförmige Ammoniak luft- und wasserdampffrei zu erhalten.[1]

Dass sich beim Glühen des Mangans in einer Ammoniakatmosphäre ein stickstoffreicheres Nitrid bildet als im Stickstoffstrom, lässt sich damit erklären, dass im ersteren Falle nascirender Stickstoff in Reaction tritt.

In Betreff der Nomenclatur sei Folgendes vorangeschickt. Die stickstoffärmere Verbindung $Mn_5N_2$ — Pentamangandinitrid — gewonnen durch Erhitzen von Mangan im Stickstoffstrom, soll Mangannitrür, die stickstoffreichere Verbindung $Mn_3N_2$

[1] Briegleb und Geuther (Ann. der Chemie, 1862, 123. Bd., S. 228) erhielten bei der Analyse des Magnesiumstickstoffs die Resultate 25·3%, 24·9% und 23·8% N und nahmen nicht Anstand, dieselben als übereinstimmend mit der Formel $Mg_3N_2$, welche 28% N erfordert, zu betrachten. Auch die Resultate von Merz (B. B., 1891 b. S. 3943) differiren im günstigsten Falle um 1·5% vom berechneten Werthe.

— Trimangandinitrid —, welche sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf glühendes Mangan bildet, Mangannitrid genannt werden.

Eigenschaften des Mangannitrürs $Mn_5N_2$. Dasselbe besitzt, aus dem Schiffchen genommen, matt metallischen Glanz, zerrieben ist es ein schiefergraues Pulver (etwas dunkler als Manganpulver), das selbst unter starkem Druck nur schwer Glanz annimmt (Manganpulver nimmt keinen Glanz an). Im Wasserstoffstrom erhitzt bildet es Ammoniak, im Schwefelwasserstoffstrom Schwefelammonium. Chlorammoniumlösung wirkt im Sinne der Gleichung:

$$Mn_5N_2 + 20\,NH_4.Cl = 5.MnCl_2.2\,NH_4Cl + 12\,NH_3 + 2\,H_2,$$

d. h. wie mit Rücksicht auf das Verhalten des Mangans gegen Chlorammonium zu erwarten war.

Bei einem quantitativen Versuche wurden 0·5159 *g* eines Mangannitrürs mit 9·05% N in überschüssige Chlorammonlösung gebracht und das dabei frei werdende Ammoniak über titrirter Salzsäure aufgefangen.[1] Es entwickelten sich 0·3458 *g* Ammoniak. Die Rechnung verlangt 0·3467 *g*.

Mit Ätzkali geschmolzen entwickelt die Verbindung reichlich Ammoniak. Das Verhalten gegen andere Reagentien findet man in der IV. Tabelle.

Das specifische Gewicht wurde mittelst des Pyknometers mit möglichster Sorgfalt bestimmt. Als Pyknometerflüssigkeit diente Nitrobenzol. Es ergab sich das specifische Gewicht eines Productes bei 18° C., bezogen auf Wasser von 4°, mit einem Procentgehalt von

9·32 N zu 6·58
9·1 N zu 6·68.

Eigenschaften des Mangannitrids $Mn_3N_2$. Dasselbe zeigt, aus dem Schiffchen genommen, einen lebhafteren Metallglanz als das Mangannitrür, zerrieben erscheint es dunkler als dieses, nimmt hingegen bei Druck leicht Glanz an. Das Verhalten gegen Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und Ätzkali stimmt mit dem des Nitrürs überein. Sein Verhalten gegen andere Reagentien findet man in der IV. Tabelle.

---

[1] Vergl. Monatshefte für Chemie, 1893, S. 368.

Das specifische Gewicht eines Productes mit 13·6% N 18° C., bezogen auf Wasser von 4°, fand ich zu 6·21.

IV.

| | $Mn_5N_2$ | $Mn_3N_2$ |
|---|---|---|
| 1. Conc. $HNO_3$ | 1. wirkt energisch unter NO-Entwickelung ein. | 1. in der Kälte ohne Ei wirkung, löst langsam der Wärme. |
| 2. Verd. $HNO_3$ | 2. wirkt ebenfalls ein, aber ohne NO-Entwickelung. | 2. wirkt nur in der Wärn ein. |
| 3. HCl | 3. concentrirte und verdünnte Salzsäure greifen lebhaft an. | 3. concentrirte und ve dünnte Salzsäure sin ohne Einwirkung; i Contact mit Pt jedoc erfolgt Lösung. |
| 4. Königswasser | 4. greift sehr energisch an. | 4. löst langsam. |
| 5. Conc. $H_2SO_4$ | 5. greift in der Kälte langsam, in der Wärme unter $SO_2$-Entwickelung rasch an. | 5. in der Kälte ohne Ei wirkung, greift in d Wärme unter $SO_2$-Er wicklung an. |
| 6. Verd. $H_2SO_4$ | 6. greift rasch an. | 6. greift in der Kälte ni in der Wärme lang an. |
| 7. Essigsäure | 7. concentrirte und verdünnte Essigsäure greifen lebhaft an. | 7. concentrirte und dünnte Essigsäur auch in der Wärn Einfluss. |
| 8. Lauge | 8. bildet $NH_3$. | 8. bildet in der Kä sam, in der Wär $NH_3$. |
| 9. Wasser | 9. bildet ziemlich schnell $NH_3$. | 9. bildet nur lan |

Andere Bildungsweisen. Magnesium, an d brannt, liefert nicht unerhebliche Mengen (25—27 siumstickstoff, wie dies Mallet[1] nachgewiesen hat

[1] Jahresbericht für 1878, S. 241.

diesen Versuch mit Mangan, indem ich dasselbe im bedeckten Porcellantiegel erhitzte und dann das Pulver in eine Porcellanschale schüttete. Es verglimmte unter lebhafter Feuererscheinung, und im Verbrennungsproduct konnte durch Behandlung mit Kalilauge der Stickstoff leicht als Ammoniak nachgewiesen werden.

Auch andere Wege wurden versucht, um Manganstickstoffverbindungen herzustellen; obgleich sie von negativen Erfolgen waren, theile ich sie doch der Vollständigkeit halber mit. Wird Manganoxyduloxyd im Ammoniakstrom erhitzt, so bildet sich nur Manganoxydul. Warren[1] gibt an, dass sich bei solchem Verfahren eine Manganstickstoffverbindung bilde; ich kann dies nicht bestätigen.

Wenn man wasserfreies Manganchlorür im Ammoniakstrom erhitzt, selbst so weit, dass es zu sublimiren beginnt, so entweichen allerdings Salmiakdämpfe, doch die Bildung einer Manganstickstoffverbindung konnte ich dabei nicht beobachten. Das Reactionsproduct, welches die rosenrothe Farbe des Manganchlorürs zeigte, wurde zerrieben und über Schwefelsäure gestellt. Nach 48 Stunden prüfte ich auf Ammoniak und fand dasselbe reichlich darin, selbst auch dann noch, nachdem ich die Masse weitere acht Tage über Schwefelsäure stehen gelassen hatte. Im Wasser löste sich die Verbindung nun nicht mehr klar, es zeigte sich ein flockiger Niederschlag, der sich bald bräunte, somit Manganhydroxydul war. Seine Entstehung lässt sich so begründen, dass der Ammoniakstrom nicht luftfrei gewesen war, dass der Sauerstoff mit dem Wasserstoff des Ammoniaks Wasser gebildet, und dieses das Manganchlorür zersetzt hatte. Die entstandene Salzsäure ergab natürlich mit dem überschüssigen Ammoniak Salmiakdämpfe. Eisenchlorür, im Ammoniakstrom erhitzt, bildet bekanntlich Eisenstickstoff, Magnesiumchlorid und Manganchlorür ergeben die entsprechenden Verbindungen nicht. Dass sich beim Glühen von Manganchlorür im Ammoniakstrom eine Verbindung analog dem Chlormagnesiumammoniak[2] bilde, scheint mir im Hinblick

[1] Chemical News, 1887, 55. Bd., S. 155.
[2] Kraut-Gmelin, II, 1. S. 481.

auf das reichliche Vorhandensein von Ammoniak im Reactionsproducte wahrscheinlich.

Der Übergang einer Verbindung in die andere kann leicht durchgeführt werden. Glüht man $Mn_3N_2$ in einer Stickstoffatmosphäre, so erhält man $Mn_5N_2$, und umgekehrt ergibt $Mn_5N_2$, im Ammoniakstrom erhitzt, die Verbindung $Mn_3N_2$.

Folgende Zahlen beweisen dies.

V.

| $Mn_3N_2$, mit $13 \cdot 7\%$ N | Nach dem Glühen im N-Strom | N-Verlust | Noch enthalten N% |
|---|---|---|---|
| 0·2602 *g* | 0·2470 *g* | 0·0132 *g* | 9·1 |
| 0·1918 *g* | 0·1828 *g* | 0·0090 *g* | 9·4 |
| $Mn_5N_2$ | Nach dem Glühen im $NH_3$-Strom | N gefunden | N in % |
| 0·564 *g* v. 9·1% | 0·5940 *g* | 0·0807 *g* | 13·6 |
| 0·2783 *g* v. 9·14% | 0·2913 *g* | 0·0397 *g* | 13·65 |

Die gefundenen Werthe für das specifische Gewicht der Verbindungen können benützt werden, um das noch fragliche Atomvolumen des Stickstoffs im festen Zustande zu berechnen.

Das Atomvolumen des Mn fand ich mit Zugrundelegung des specifischen Gewichtes desselben von 7·421 und dem Atomgewichte 54·8, zu 7·385.[1] Diesen Werth benütze ich zu folgender Berechnung:

| | |
|---|---|
| Das Molecularvolumen der Verbindung $Mn_5N_2$ berechnet sich zu ... | 46·04 |
| Das fünffache Atomvolum des Mn ........................ = | 36·92 |
| somit zweifaches Atomvolumen des N ........................ = | 9·12, |

d. h. Atomvolumen des N = 4·56.

[1] Monatshefte für Chemie, 1893, S. 370.

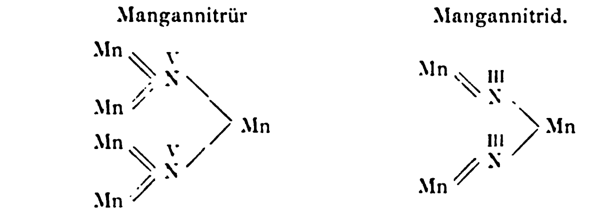
| | | |
|---|---|---|
| Das Molecularvolumen der Verbindung $Mn_3N_2$ berechnet sich zu ... | | 31·00 |
| Das dreifache Atomvolumen des Mn........................... | = | 22·15 |
| somit zweifaches Atomvolumen des N ......................... | = | 8·85, |

d. h. Atomvolumen des N = 4·42.

Das Atomvolumen des Stickstoffs beträgt somit in diesen Verbindungen im Mittel 4·5, welche Zahl mit dem von L. Meyer[1] angegebenen Werthe 5 gut übereinstimmt.

Es wäre sehr interessant, das Atomvolumen des Stickstoffs aus anderen Metallnitriden zu berechnen, leider konnte ich keine Angaben über das specifische Gewicht derartiger Verbindungen finden.

Die Constitutionsformeln der beiden Verbindungen kann man am ungezwungensten unter Zugrundelegung der Annahme, dass im Mangannitrür der Stickstoff fünfwerthig, im Mangannitrid hingegen dreiwerthig auftritt, wie folgt aufstellen:




[1] Grundzüge der theoret. Chemie, 1893, S. 54.

# SITZUNGSBERICHTE

DER

# AISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

---

## MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

---

CIII. BAND. VI. HEFT.

---

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

## XV. SITZUNG VOM 7. JUNI 1894.

In Verhinderung des Herrn Vicepräsidenten übernimmt Herr k. und k. Intendant Hofrath Ritter v. Hauer den Vorsitz.

Der Secretär legt das erschienene Heft I—II (Jänner und Februar 1894) des 103. Bandes, Abtheilung II. a, der Sitzungsberichte vor.

Das w. M. Herr k. u. k. Hofrath Director F. Steindachner übersendet im Auftrage Ihrer königlichen Hoheit der durchlauchtigsten Frau Prinzessin Therese in Baiern eine »Vorläufige Mittheilung über einige neue Fischarten aus den Seen von Mexico«.

Herr Prof. Dr. V. Hilber an der k. k. Universität in Graz übersendet die Ergebnisse seiner im Auftrage der kaiserl. Akademie 1893 unternommenen Reise als vorläufige Mittheilung unter dem Titel: »Reise in Nordgriechenland und Makedonien«.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Über das Spectrum des Kaliums, Natriums und Cadmiums bei verschiedenen Temperaturen«, von Regierungsrath Director Dr. J. M. Eder und Herrn E. Valenta in Wien.
2. »Zur Einwirkung der Anilinbasen auf Benzoin«, von Dr. Br. Lachowicz in Lemberg.

Ferner legt der Secretär zwei versiegelte Schreiben behufs Wahrung der Priorität vor, und zwar:

1. Von den Herren Adam Walcz und Henryk Olechowski in Lemberg, welches angeblich die Skizze einer Abhandlung über eine technische Erfindung enthält;
2. von Herrn Carl Moser in Wien mit der Aufschrift: »Selbstwirkende Regulatorbremse«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. J. Wiesner übergibt unter dem Titel: »Vergleichende physiologische Untersuchungen über die Keimung europäischer und tropischer Arten von *Viscum* und *Loranthus*« die vierte »pflanzenphysiologische Mittheilung aus Buitenzorg«.

Herr Prof. Dr. Oscar Simony überreicht eine von Herrn Dr. E. Suchanek in Wien ausgeführte Arbeit: »Über die dyadische Coordination der bis 100.000 vorkommenden Primzahlen zur Reihe der ungeraden Zahlen«.

---

# Zur Einwirkung der Anilinbasen auf Benzoin

von

Dr. **Br. Lachowicz.**

In diesen Monatsheften vom vorigen Jahre, S. 279, wurde eine Abhandlung: »Über die Benzoin- und Benzilanilide« publicirt, in welcher unter Anderen neben den Benzilbiderivaten der Aniline auch solche des Benzoins beschrieben wurden. Durch die Abhandlung von Fr. Japp und Murray[1] über die Diphenylindole aufmerksam gemacht, habe ich die früher ausgeführten Analysen der oben genannten Körper und die Körper selbst noch einmal untersucht, und es stellte sich heraus, dass aus Versehen die Analysen der vier Benzilbiderivate für solche der Benzoinderivate ausgeführt und als solche gehalten wurden.

Es zeigte sich nämlich, dass die für Benzoinbiderivate der Anilinbasen beschriebenen Körper schon nicht die intermediären Verbindungen vorstellen, deren Bildung Bischler und Fireman[2] bei der Darstellung der Diphenylindole annehmen, sondern dass sie Diphenylindole selbst sind, identisch mit denen, die einerseits Fr. Japp und Murray, andererseits Bischler und Fireman auf anderem Wege erhalten haben.

Die Reaction zwischen salzsauren Anilinbasen und Benzoinaniliden verläuft somit folgend:

Durch die Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Benzoinanilid bildet sich das bei 125° schmelzende α-β-Diphenylanilindol.

Durch die Einwirkung von salzsaurem *p*-Toluidin auf Benzoinanilid bilden sich zwei Producte: das bei 125° schmelzende α-β-Diphenylanilindol und das bei 155° schmelzende α-β-Diphenyl-*p*-toluindol.

---

[1] Ber. der Deutschen chem. Gesellschaft. XXVI, 2638.

[2] Ber., XXVI, 1340.

$$
\begin{array}{ll}
C_6H_5 & C_6H_5 \\
| & | \\
C{-}NH & C{-}NH \\
\| \quad | & \| \quad | \\
C{-}C_6H_4 & C{-}C_6H_3{-}CH_3 \\
| & | \\
C_6H_5 & C_6H_5
\end{array}
$$

Durch die Einwirkung von salzsaurem *p*-Toluidin auf Benzoin-*p*-toluid bildet sich das bei 155—156° schmelzende α-β-Diphenyl-*p*-toluindol.

Endlich bilden sich bei der Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Benzoin-*p*-toluindol die beiden oben genannten Indole, die sich durch mehrmaliges Umkrystallisiren von einander trennen lassen.

Dass sich die erwähnten intermediären Körper wirklich zuerst bilden, kann an der Reaction bei der Einwirkung eines salzsauren Anilins auf Benzoinanilid bei etwa 160° beobachtet werden. Es entwickeln sich, wie dies in der vorigen Abhandlung beschrieben wurde, reichliche Salzsäure- und Wasserdämpfe, es bleibt somit das zweite Molekül Anilins im ersten Stadium der Reaction am Benzoinmolekül haften, und die Bildung der Indolgruppe muss erst später erfolgen.

Was nun die Structur der genannten Körper anbelangt, so hat bereits Fr. Japp darauf hingewiesen, dass dem Benzoinanilid die Formel II und nicht I

$$
\begin{array}{ll}
\text{I} & \text{II} \\
C_6H_5 & C_6H_5 \\
| & | \\
CH(OH) & CH.NHC_6H_5 \\
| & | \\
C{=}NC_6H_5 & CO \\
| & | \\
C_6H_5 & C_6H_5
\end{array}
$$

wie dies Voigt[1] angenommen habe, zukomme; welchen Formeln jedoch die genannten intermediären Körper bei der Bildung der Diphenylindole, wenn sie existenzfähig wären, entsprechen würden, ob solchen, welche Bischler und Fireman annehmen oder solchen der Benzoinanilide, kann nicht entschieden werden.

[1] Journal für prakt. Chemie, *31*, 541; *34*, 2.

## XVI. SITZUNG VOM 14. JUNI 1894.

Der Secretär legt das erschienene Heft I—III (Jänner bis März 1894) des 103. Bandes, Abtheilung I, der Sitzungsberichte vor.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Ebner übergibt eine Abhandlung: »Über eine optische Reaction der Bindesubstanzen auf Phenole«.

Das w. M. Herr Director E. Weiss überreicht eine Abhandlung vom Adjuncten der Prager Sternwarte Dr. R. Spitaler unter dem Titel: »Bahnbestimmung des Kometen 1851 III«.

Der Secretär Hofrath Director J. Hann überreicht eine Abhandlung: »Die tägliche Periode der Windgeschwindigkeit auf dem Sonnblickgipfel und auf den Berggipfeln überhaupt«.

## XVII. SITZUNG VOM 21. JUNI 1894.

Herr Prof. H. Höfer an der k. k. Berg-Akademie in Leoben übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Die geologischen Verhältnisse der St. Pauler Berge im östlichen Kärnten«.

Herr Prof. Dr. Karl Bobek an der k. k. deutschen Universität in Prag übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Die Invarianten der allgemeinen Fläche dritter Ordnung«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine Arbeit unter dem Titel: »Bemerkungen über die Constitution der fetten Säuren und die Löslichkeit ihrer Salze«.

Ferner legt Herr Hofrath Lieben eine Arbeit aus seinem Laboratorium von G. Johanny vor: »Über die Einwirkungsproducte der Blausäure auf Methyläthylacrolein«.

Herr Dr. Ed. Mahler in Wien überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Die Apisperiode der alten Ägypter«.

---

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Arnoux, G., Essais de Psychologie et de Métaphysique positives. Arithmétique graphiques. Les espaces arithmétiques hypermagiques. Paris, 1894; 8°.

Caruelii, Th., Epitome florae Europae terrarumque affinium sistens plantas Europae, Barbariae, Asiae occidentalis et

centralis et Sibiriae quoad divisiones. classes, cohortes, ordines, familias, genera ad characteres essentiales exposita. Fasc. I. Monocotyledones. Fasc. II. Dicotyledones. Florentiae, 1892 et 1894; 8°.

Physikalisch-technische Reichsanstalt in Charlottenburg, Wissenschaftliche Abhandlungen. Bd. I. Thermometrische Arbeiten. Berlin, 1894; 4°.

---

# Bemerkungen über die Constitution der fetten Säuren und die Löslichkeit ihrer Salze

von

**Ad. Lieben,**
w. M. k. Akad.

(Mit 5 Tafeln.)

Schon seit einer längeren Reihe von Jahren habe ich in meinem Laboratorium einen Apparat aufgestellt, welcher gestattet, Salze mit Wasser bei einer constant gehaltenen Temperatur zu schütteln und der in erster Linie dazu bestimmt ist, Löslichkeitsbestimmungen auszuführen.

Um sicher zu sein, dass beim Schütteln eine völlig gesättigte Lösung erzielt wird, wurde stets die Vorsicht gebraucht, bei derselben Temperatur zwei Schüttelungen vorzunehmen, bei deren einer von Salz und Wasser, bei der anderen von Salz und einer stärker gesättigten (meist bei höherer Temperatur gemachten) Lösung ausgegangen wurde. Im ersten Falle geht der mögliche Versuchsfehler dahin, dass zu wenig, im zweiten Falle, dass zu viel Salz in Lösung gefunden wird. Stimmen beide Versuche überein, so darf die Bestimmung für richtig gehalten werden.

Eine grössere Anzahl junger Chemiker[1] hat sich auf meine Aufforderung im Laufe der Zeit an solchen Bestimmungen, die sich vornehmlich auf Salze fetter Säuren bezogen, betheiligt,

[1] A. Raupenstrauch, Sitzungsber. der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, Bd. 92, II. Abth., Juli 1885 und Monatshefte für Chemie (1885), S. 563. — S. N. Miczynski, Sitzungsber., Bd. 94, II. Abth., Juni 1886 und Monatshefte für Chemie (1886), S. 255. — E. v. Krasnicki, Sitzungsber., Bd. 96, II. Abth., Juli 1887 und Monatshefte für Chemie (1887), S. 595. — L. Sedlitzki, Sitzungsber., Bd. 96, II. Abth., Juli 1887 und Monathefte für

und wenn die Vielheit der Autoren auch ein Übelstand ist, so glaube ich bei der Gleichheit des angewandten Verfahrens doch annehmen zu dürfen, dass streng vergleichbare Resultate erzielt worden sind. Auf die Reindarstellung der Präparate wurde besondere Sorgfalt verwendet. Obgleich die Arbeiten einzeln schon veröffentlicht worden sind, dürfte eine kurze Besprechung der bisher erhaltenen Resultate vielleicht nicht ohne Nutzen sein. Zuvor aber mögen einige Bemerkungen über die chemische Constitution der fetten Säuren Platz finden, da zwischen ihr und der Löslichkeit der Salze ein, wenn auch nicht immer einfacher Zusammenhang besteht.

Die normalen fetten Säuren sind bekanntlich dadurch charakterisirt, dass sie einfache (nicht verzweigte) Kohlenstoffketten enthalten, so dass keines ihrer Kohlenstoffatome an mehr als zwei andere gebunden ist. Das erste Glied der Reihe, die Ameisensäure, nimmt, insofern ihr Carboxyl nicht an Kohlenstoff, sondern an Wasserstoff gebunden ist und sie nicht nur Säure, sondern zugleich Aldehyd ist, eine Sonderstellung ein, so dass sie mit den anderen Gliedern der Reihe nicht ganz vergleichbar ist. In sehr viel geringerem Grade kann aber auch bei dem zweiten Gliede der Reihe, der Essigsäure, noch von einer Sonderstellung die Rede sein, denn sie ist die einzige Säure, in der das Carboxyl an $CH_3$ statt an $CH_2$ gebunden ist. In dem Masse, als man in der homologen Reihe aufsteigt und je länger die Kette bereits ist, desto weniger wird der Einfluss

---

Chemie (1887), S. 563. — E. Fürth, Sitzungsber., Bd. 97, Abth. II. b, April 1888 und Monatshefte für Chemie (1888), S. 308. — P. Keppich, Sitzungsber., Bd. 97, Abth. II. b, Juni 1888 und Monatshefte für Chemie (1888), S. 589. — E. Stiassny, Sitzungsber., Bd. 100, Abth. II. b, November 1891 und Monatshefte für Chemie (1891), S. 589. — A. Deszáthy, Sitzungsber., Bd. 102, Abth. II. b, April 1893 und Monatshefte für Chemie (1893), S. 245. — V. Kulisch, Sitzungsber., Bd. 102, Abth. II. b, October 1893 und Monatshefte für Chemie (1893), S. 559. — H. Landau, Sitzungsber., Bd. 102, Abth. II. b, November 1893 und Monatshefte für Chemie (1893), S. 707. — J. König, Sitzungsber., Bd. 102, Abth. II. b, December 1893 und Monatshefte für Chemie (1894), S. 17. — In Raupenstrauch's Abhandlung als der ersten in der ganzen Reihe von Arbeiten findet sich der angewandte Apparat und das bei den Bestimmungen eingehaltene Verfahren beschrieben. Für kleine Modificationen des Verfahrens siehe Fürth, Monatshefte für Chemie (1888), S. 311 und Deszáthy, Monatshefte für Chemie (1893), S. 245.

liegt dies in der Natur der Sache, denn (wenn wir auch von Betrachtungen über die Lagerung der Atome im Raume absehen) bei letzteren wird durch Einfügung eines Kettengliedes $CH_2$ nur in der relativen Stellung der beiden Endglieder Methyl und Carboxyl eine Änderung herbeigeführt, während bei den Säuren mit Seitenkette dies zwar auch der Fall ist, ausserdem aber auch noch eine Änderung in der Stellung der Seitenkette relativ zum einen oder anderen Ende der Hauptkette Platz greift. In diesem Sinne könnte man behaupten, dass der Begriff der Homologie sich von den normalen Säuren auf die Säuren mit Seitenketten überhaupt nicht übertragen lässt. Will man dies dennoch thun, so muss man wenigstens für letztere den Begriff der einfachen homologen Reihe aufgeben.

Die über normale und nicht normale Säuren im Vorstehenden angestellten Betrachtungen, die sich selbstverständlich auch auf Reihen anderer Körper anwenden lassen, sind für die Beurtheilung der mit Salzen fetter Säuren vorgenommenen Löslichkeitsbestimmungen von Bedeutung, denn es ergibt sich daraus, dass ein einfacher Zusammenhang zwischen Zusammensetzung und Löslichkeit höchstens bei den Salzen der normalen Säuren zu erwarten ist. Bei den nicht normalen Säuren kann ein Zusammenhang zwischen ihrer Constitution und der Löslichkeit ihrer Salze wohl auch bestehen, doch kann er schlechterdings kein einfacher sein, weil nicht allein die Zahl der Kohlenstoffatome, sondern auch die Art ihrer Verkettung in Betracht kommt, und homologe Reihen von der Art der normalen Reihe sich aus den Säuren mit Seitenketten überhaupt nicht bilden lassen.

Den Gegenstand der hier zu besprechenden Untersuchungen bildeten Silber-, Calcium- und Baryumsalze, deren Löslichkeit zwischen 0° und 80° bestimmt wurde. Von diesen drei Salzen ist bei derselben fetten Säure stets und ausnahmslos das Silbersalz am schwersten, das Baryumsalz am leichtesten löslich. Diese Thatsache ist bemerkenswerth, weil bei anderen Säuregruppen sehr oft die Baryumsalze schwerer löslich sind als die Calciumsalze. Während ferner die Silber- und Calciumsalze gut krystallisiren, ist dies bei den Baryumsalzen sehr oft nicht der Fall, und besonders bei den nicht normalen fetten

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \quad CH_3 \\ \diagdown \; \diagup \\ CH \\ CO.OH \end{array}$$
Methyl-2-pentan-säure 1

$$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ CH_2 \quad CH_2 \\ \diagdown \; \diagup \\ CH \\ COOH \end{array}$$
Pentan-methyl-säure 3

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_2 \quad CH_3 \\ \diagdown \; \diagup \\ CH \\ CH_2 \\ COOH \end{array}$$
Methyl-3-pentan-säure

$$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \; \diagup \\ CH \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CO.OH \end{array}$$
Methyl-2-pentan-säure 5

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3.C.CH_3 \\ COOH \end{array}$$
Dimethyl-2-propansäure

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_3.C.CH_3 \\ COOH \end{array}$$
Dimethyl-2-butansäure 1

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3.C.CH_3 \\ CH_2 \\ CO.OH \end{array}$$
Dimethyl-2-butansäure 4

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_3.C.CH_3 \\ COOH \end{array}$$
Dimethyl-2-pentansäure 1

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3.C.CH_2.CH_3 \\ COOH \end{array}$$
Methyl-3-pentan-methylsäure 3

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_3.C.CH_3 \\ CH_2 \\ COOH \end{array}$$
Dimethyl-3-pentansäure

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3.C.CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ COOH \end{array}$$
Dimethyl-2-pentansäure 5

Man sieht aus der vorstehenden Zusammenstellung, obgleich in dieselbe nur solche homologe Säuren aufgenommen worden sind, die noch eine gleichartige Constitution mit der Säure, von der man ausgeht, zeigen, dass z. B. der Isobuttersäure bei den Säuren zu $C_5$ bereits zwei, bei den Säuren zu $C_6$ bereits vier homologe Säuren entsprechen u. s. f., während der normalen Buttersäure nur eine Pentansäure, eine Hexansäure u. s. f. entspricht.

Eine aufmerksame Prüfung zeigt ferner, dass bei den vorstehend zusammengestellten Säuren die Homologie nicht genau von derselben Art ist wie in der Reihe der normalen Säuren. Es

ausreicht, einen solchen Schluss mit einiger Sicherheit zu begründen, muss eine bisher allerdings vereinzelt stehende Ausnahme von dieser Regel schon jetzt constatirt werden. Das Silbersalz der Methyl-2-Butansäure 4 (Isovaleriansäure) hat sich nämlich schwerer löslich gezeigt als das der Pentansäure (Norm. valeriansäure).

Die Löslichkeitscurven zwischen 0° und 80° der Silbersalze nicht normaler fetter Säuren, und zwar anschliesslich solcher, die nur einen Seitenzweig haben, also nur ein C enthalten, das an 3C, und keines, das an 4C gebunden ist, sind in Tafel II zusammengestellt. Man ersieht daraus, dass bei diesen Säuren die Löslichkeit der Salze sehr stark durch die Stellung der Seitenkette relativ zum Carboxyl einerseits, zum endständigen Methyl der Hauptkette anderseits beeinflusst wird. So ist z. B. das Silbersalz von Methyl-2-butansäure 1 sehr viel leichter löslich als das von Methyl-2-butansäure 4, das von Methyl-3-pentansäure viel leichter löslich als das von Methyl-2-pentansäure 1 und dieses wieder leichter löslich als das von Methyl-2-pentansäure 5.

So weit bei dem geringen Umfang des vorliegenden experimentellen Materiales Generalisationen erlaubt sind, könnte man darauf hinweisen, dass die in Säuren enthaltene Gruppe $CH_3$. $CH_2$.CH($CH_3$) grössere Löslichkeit der Silbersalze mit sich bringt. So nimmt in Bezug auf Löslichkeit das methyläthylessigsaure (methyl-2-butansäure) Silber nicht seinen Platz zwischen dem dimethyl- und diäthylessigsauren Silber, sondern ist bedeutend löslicher nicht nur als das diäthyl-, sondern auch als das dimethylessigsaure Silber. Gleicherweise ist das methyläthyl-3-propionsaure (methyl-3-pentansaure) Silber leichter löslich als das dimethyl-3-propionsaure (methyl-2-butansaure 4) Silber.

Diese Beobachtungen, welche mit den in der homologen Reihe der normalen Säuren erkannten Regelmässigkeiten, wonach mit steigendem Moleculargewicht die Löslichkeit abnimmt, im Widerspruch stehen, werden etwas leichter verständlich, wenn man sich der früher angestellten Betrachtungen erinnert, wonach es homologe Reihen von der Art der Normalreihe bei den Säuren mit Seitenketten nicht gibt.

Vergleicht man anderseits die Dimethyl- mit der Diäthyl- und Dipropylessigsäure,[1] so findet man für ihre Silbersalze ähnliche Relationen wie für die normalen Säuren, nämlich die Unlöslichkeit nimmt mit steigendem Moleculargewicht zu und die Curven werden immer weniger ansteigend. Dasselbe gilt für die Silbersalze der Methyl-2-propansäure (Isobuttersäure), Methyl-2-butansäure 4 (Isovaleriansäure) und Methyl-2-pentansäure 5 (Isocapronsäure), die relativ zu einander das normale Verhalten zeigen.

### Baryumsalze.

Da sich die Untersuchung meist nur auf die Salze normaler Säuren erstreckt hat, so soll auch nur von diesen hier die Rede sein. Trotz der Ungleichheit im Krystallwassergehalt, die eine einfache Beziehung zwischen der chemischen Natur der Säuren und der Löslichkeit ihrer Salze vielleicht hätte verwischen können, tritt uns in Taf. III eine solche Beziehung in unverkennbarer und nicht minder deutlicher Weise als bei den Silbersalzen der normalen Säuren entgegen. Gerade wie bei diesen wächst die Unlöslichkeit der Salze mit der Zunahme der Moleculargewichte. Scheinbar steht freilich die Löslichkeit des ameisensauren Baryums, die sich einigermassen der des Butyrates nähert, mit dieser Regel im Widerspruch. Es scheint mir jedoch, dass dieser Widerspruch seine Bedeutung verliert, wenn man in Erwägung zieht, dass, wie schon eingangs besprochen, die Ameisensäure eine von der der übrigen fetten Säuren wesentlich verschiedene Constitution besitzt.

Vom buttersauren Baryum angefangen haben die Löslichkeitscurven sehr ähnliche Gestalt, werden aber (wie bei den Silbersalzen) immer flacher und horizontaler, so dass der Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit immer geringer wird. Bei etwa 30—40° zeigen sie ein Löslichkeitsminimum.

Die Curve des Acetates wendet im Gegensatze zu der des Butyrates ihre concave Seite der Abscisse zu, während die des Propionates in ihrer Gestaltung zwischen beiden steht. Im

[1] Die Curve des dipropylessigsauren Silbers wurde von Fürth (l. c.) nur unvollständig ermittelt und ist desshalb in Tafel II nicht aufgenommen.

Übrigen weichen die Curven des Acetates und Propionates (ähnlich wie bei den Silbersalzen) stärker von denen der höheren Säuren, die mit der Buttersäure beginnen, ab als diese unter einander, und steht die Propionatcurve der Curve des Acetates näher als der des Butyrates.

### Calciumsalze.

Wenn wir die Salze der normalen Säuren (siehe Tafel IV) zunächst in Betracht ziehen, so zeigt sich, dass von der Propionsäure bis zur Önanthylsäure (Heptansäure) die Löslichkeitscurven der Calciumsalze einen ähnlichen Verlauf nehmen und zugleich immer flacher und horizontaler werden, ganz entsprechend den Beobachtungen an den Silber- und Baryumsalzen. Auch nimmt wie bei diesen Salzen die Löslichkeit vom Propionat angefangen mit steigendem Moleculargewicht ab.

Dass das ameisensaure Calcium nicht das leichtest lösliche Salz ist, sondern sich einigermassen dem buttersauren nähert, kann, wie schon früher besprochen wurde, kaum als Anomalie betrachtet werden. Wohl aber begegnen wir einer solchen bei Betrachtung der Löslichkeitscurven des Acetates und Propionates, da auffallenderweise das Propionat löslicher ist als das Acetat. Zwar verschwindet für den grössten Theil der beiden Curven diese Ausnahme, wenn man die Berechnungsweise ändert und statt die Gewichtstheile wasserfreies Salz anzugeben, die von 100 Theilen Wasser gelöst werden, vielmehr die Zahl der Salzmoleküle angibt, die von 100 Molekülen Wasser gelöst werden, eine Berechnungsweise, die praktischen Zwecken weniger entspricht, aber rationeller ist als die übliche. Aber wenn auch bei solcher Darstellung das propionsaure Calcium im Vergleich zum essigsauren Calcium zwischen 0° und 70° als das schwerer lösliche Salz erscheint, was den im Vorstehenden erkannten Gesetzmässigkeiten entspricht, so bleibt es doch auch dann in hohem Grade auffällig, dass die Löslichkeitscurve des Propionates nur wenig unter der des Acetates liegt, während sie durch einen weiten Zwischenraum von der des Butyrates getrennt ist.

Hier, scheint mir, macht sich die Sonderstellung der Essigsäure geltend, auf die schon in der Einleitung hingewiesen

wurde und die zwar viel weniger ausgesprochen ist als die der Ameisensäure, aber doch Ursache sein könnte, dass die essigsauren Salze minder löslich sind, als eigentlich nach ihrer Stellung in der homologen Reihe zu erwarten wäre. Auch bei den Silber- und Baryumsalzen wurde eine analoge Wahrnehmung gemacht. Ein Grund, warum diese Anomalie gerade bei den Calciumsalzen stärker hervortritt, lässt sich wohl nicht angeben, doch kann das niedrigere Atomgewicht des Calciums möglicherweise dafür von Bedeutung sein.

Vergleicht man die Calciumsalze der normalen Säuren mit denen der isomeren, nicht normalen, so findet man, dass die ersteren schwerer löslich sind, jedoch mit der Ausnahme, dass das trimethylessigsaure Calcium, dessen Löslichkeitscurve in Tafel V, die nur Säuren mit einer Seitenkette umfasst, nicht aufgenommen ist, schwerer löslich ist als das normalvaleriansaure.

Unterwirft man die Calciumsalze der nicht normalen Säuren (mit nur einer Seitenkette) einer näheren Betrachtung (siehe Tafel V), so zeigen sich die Curven des diäthylessigsauren und dipropylessigsauren Calciums ungefähr parallel und das letztere Salz, wie zu erwarten, viel schwerer löslich als das erstere. Dagegen nimmt die Curve des dimethylessigsauren Calciums einen ganz anderen, stark aufsteigenden, statt fallenden Verlauf.

Das methyläthylessigsaure (methyl-2-butansaure) Calcium ist leichter löslich nicht nur als das diäthylessigsaure (pentanmethylsaure 3) Calcium, sondern auch als das dimethylessigsaure (methyl-2-propansaure) Calcium. Eine ähnliche Beobachtung ist bei den entsprechenden Silbersalzen gemacht worden.

Ferner verfolgt die Löslichkeitscurve des methyläthylessigsauren Calciums von 0° bis 40° eine ansteigende, von 40° bis 80° eine absteigende Richtung, während die Curve des dimethylessigsauren Calciums von 0° bis 80° eine ansteigende, diejenige des diäthylessigsauren Calciums von 0° bis 80° eine absteigende Richtung einhält. Interessant ist auch, dass das methyläthyl-3-propionsaure (methyl-3-pentansaure) Calcium eine dem methyläthylessigsauren Calcium parallele Löslichkeitscurve mit einem Löslichkeitsmaximum bei 40° aufweist.

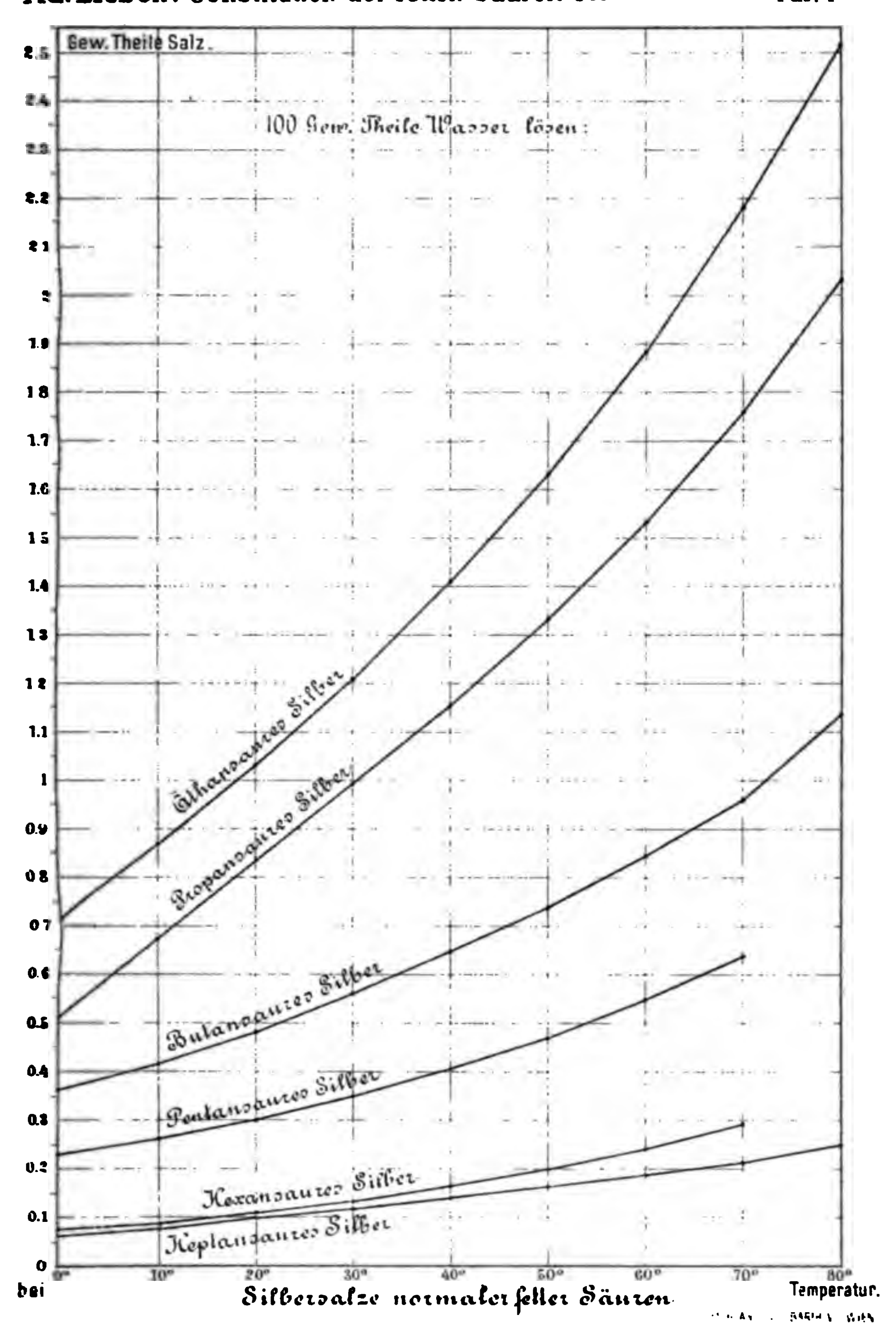
Das isocapronsaure Calcium ist schwerer löslich als das isovaleriansaure und dieses schwerer löslich als das isobutter-

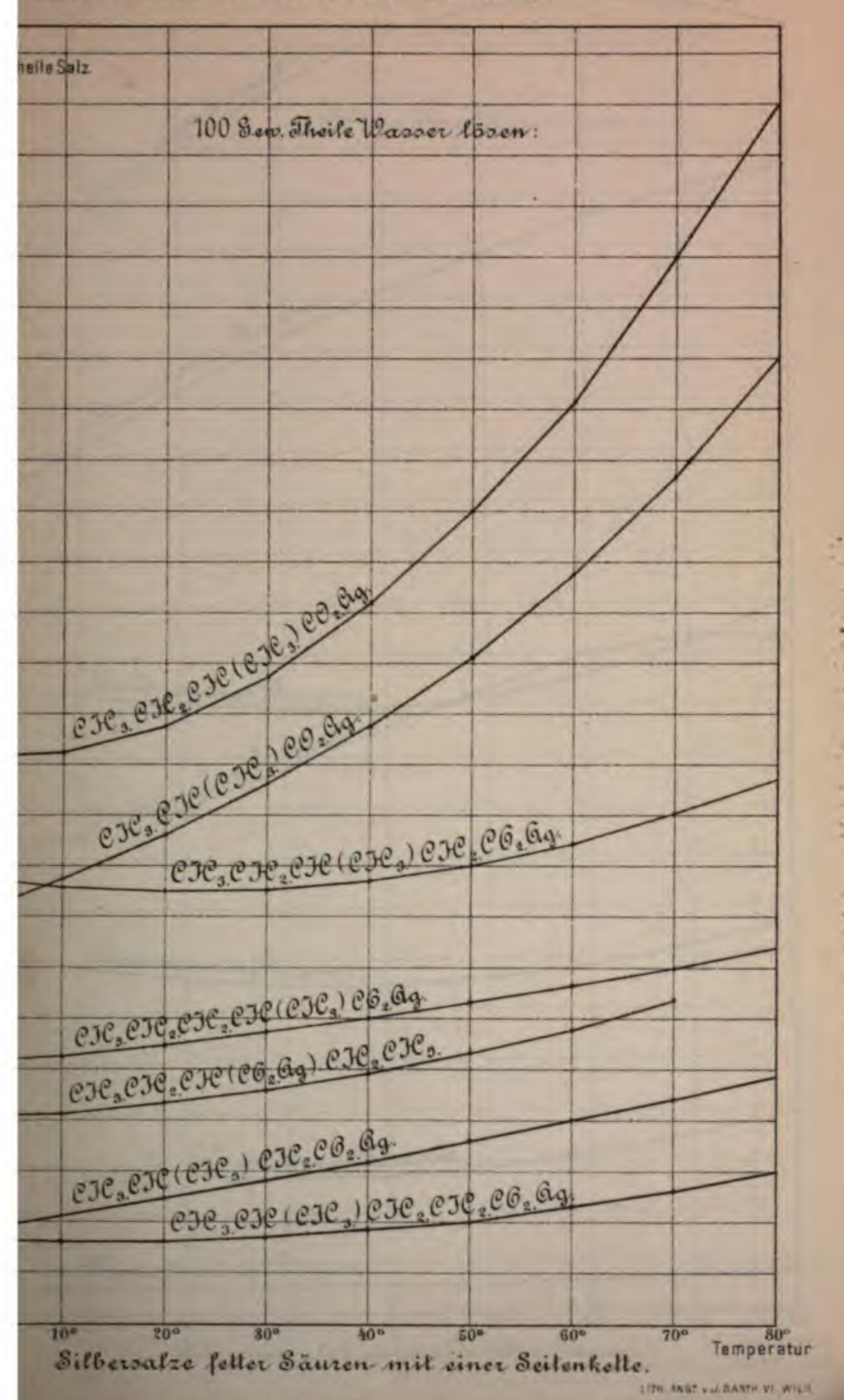
saure Calcium, doch zeigt die Curve des isovaleriansauren Calciums eine andere Krümmung als die Curven der beiden anderen Salze.

---

Fasst man sämmtliche in vorstehender Abhandlung besprochenen Resultate von Löslichkeitsbestimmungen zusammen, so kann es keinem Zweifel unterliegen, dass gesetzmässige Beziehungen zwischen der Zusammensetzung der fetten Säuren und der Löslichkeit ihrer Salze bestehen. Für die normalen Säuren ist diese Beziehung eine verhältnissmässig einfache, die namentlich bei Weglassung der ersten Glieder der homologen Reihe scharf hervortritt. Für die nicht normalen Säuren kann eine ähnlich einfache Beziehung aus Gründen, die schon in der Einleitung dargelegt sind, nicht erwartet werden, doch ist ein Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung und chemischen Constitution der Säuren einerseits und der Löslichkeit ihrer Salze anderseits auch hier unverkennbar. Wenn erst ein grösseres Versuchsmaterial vorliegt, dürfte es wohl gelingen, diesen Zusammenhang schärfer zu präcisiren.

---

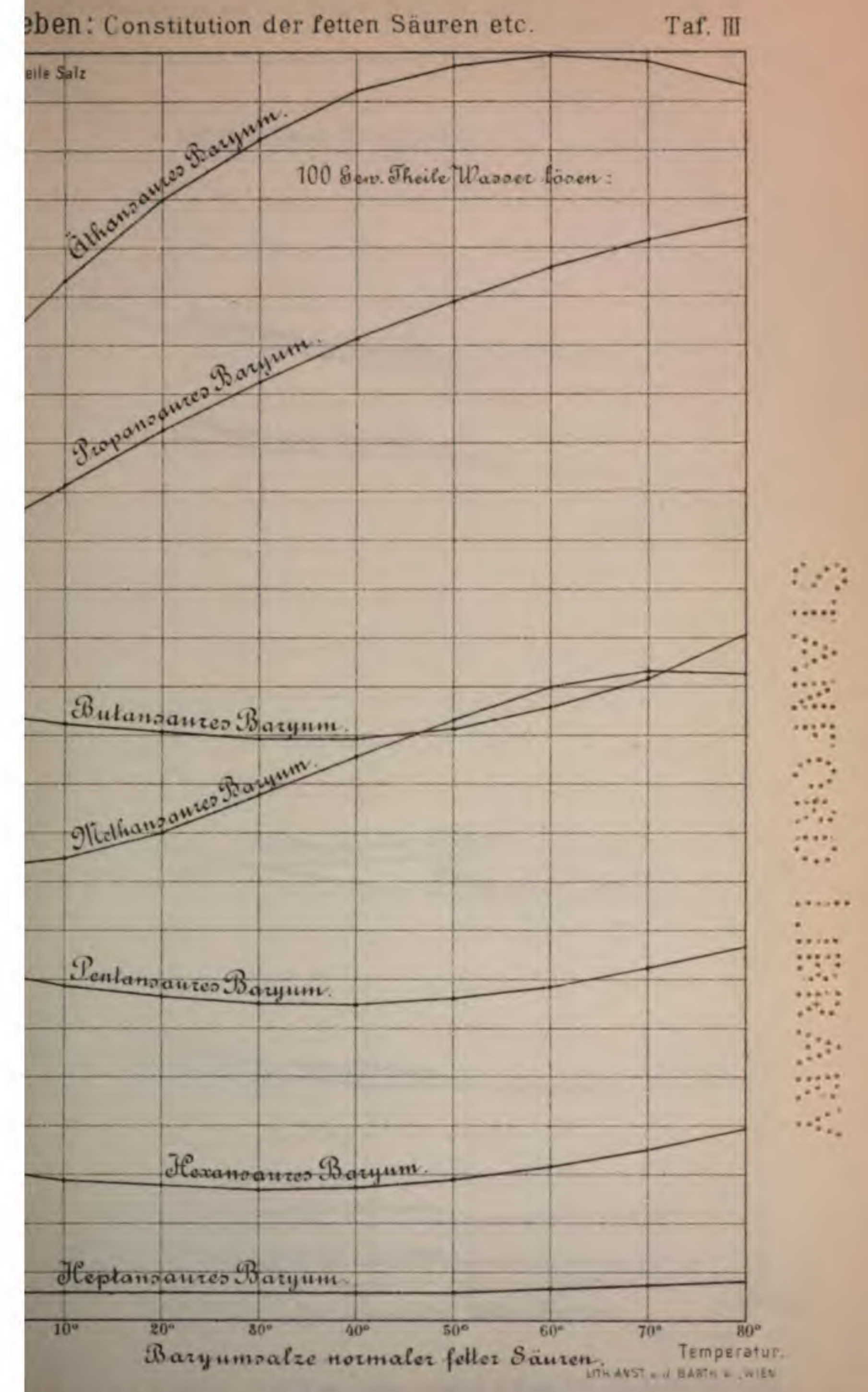

Gew. Theile Salz.
100 Gew. Theile Wasser lösen:
Äthansaures Silber
Propansaures Silber
Butansaures Silber
Pentansaures Silber
Hexansaures Silber
Heptansaures Silber
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1
1.1
1.2
1.3
1.4
1.5
1.6
1.7
1.8
1.9
2
2.1
2.2
2.3
2.4
2.5
0°
10°
20°
30°
40°
50°
60°
70°
80°
bei
Temperatur.
Silbersalze normaler fetter Säuren.



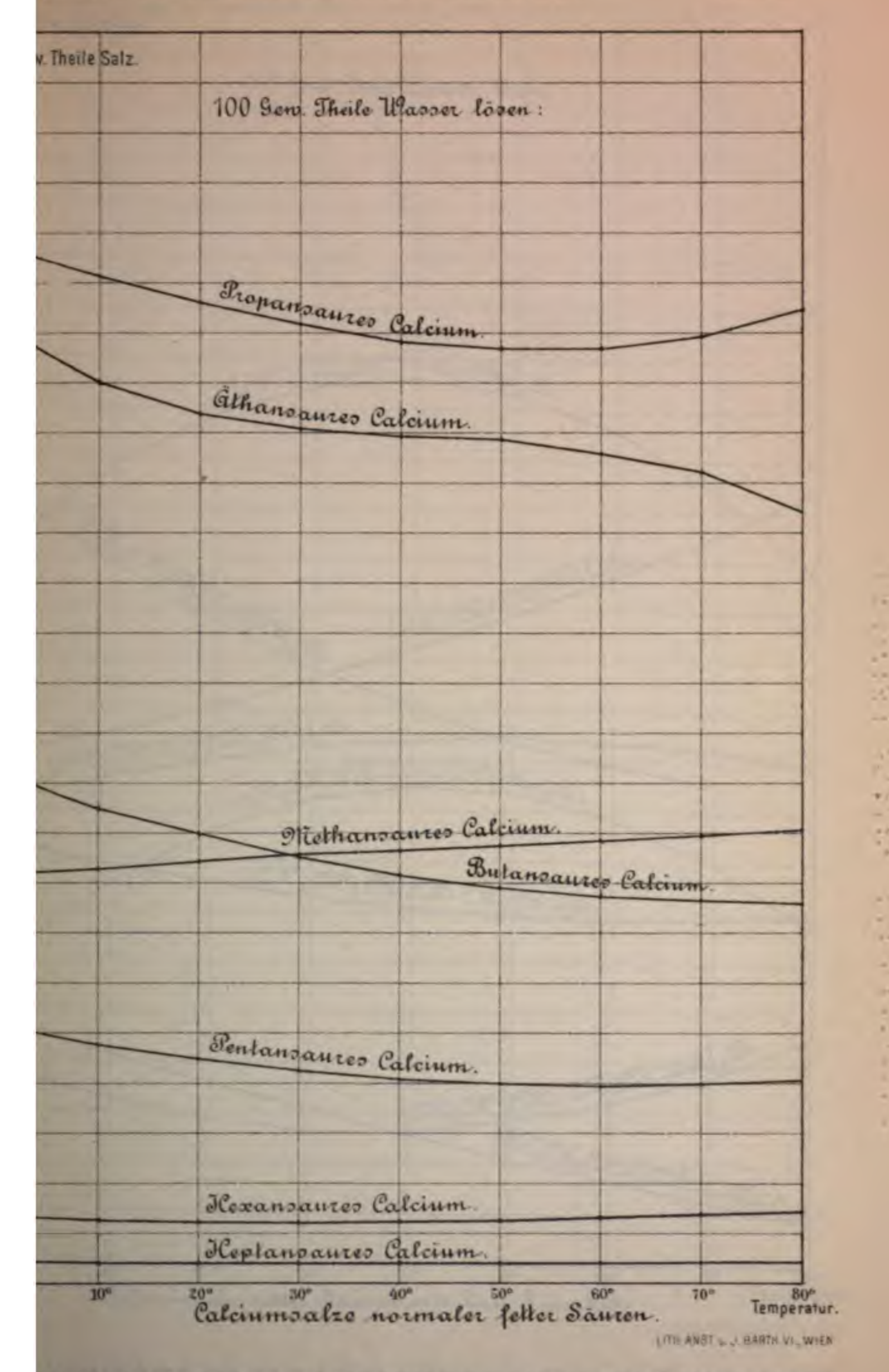

Silbersalze fetter Säuren mit einer Seitenkette.

LITH. ANST. v. J. BARTH VI. WIEN

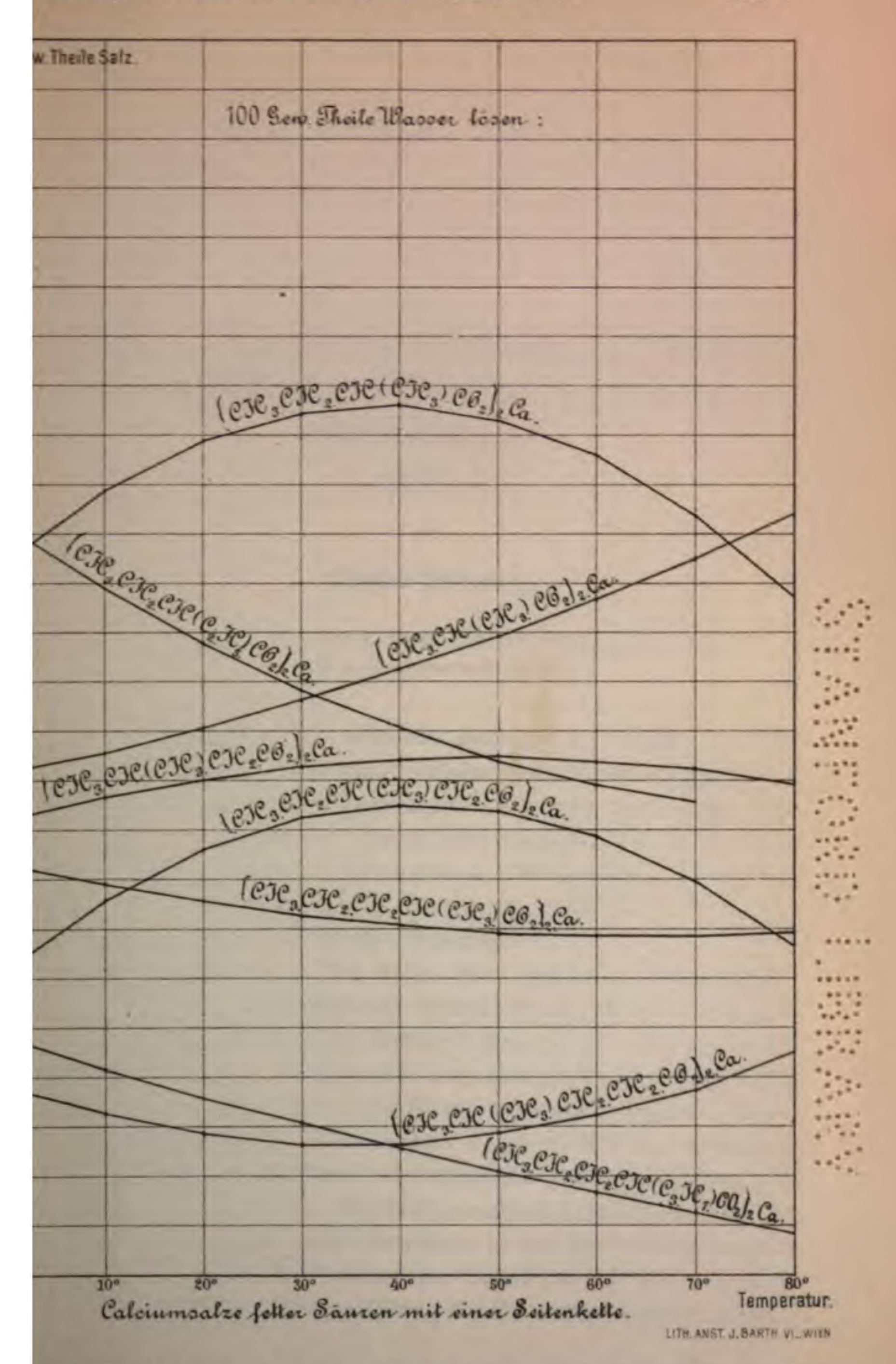
berichte d. kais. Akad. d. Wiss., math.-naturw. Classe, Bd. CIII. Abth. IIb. 1894.




LITH. ANST. v. d. BARTH u. …, WIEN




LITH. ANST. v. J. BARTH VI., WIEN




Calciumsalze fetter Säuren mit einer Seitenkette.

LITH. ANST. J. BARTH VI. WIEN

# Über die aus der Einwirkung von Blausäure auf ungesättigte Aldehyde hervorgehenden Verbindungen

(II. Mittheilung)

von

**Gustav Johanny.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

Vor längerer Zeit habe ich gezeigt,[1] auf welche Art die Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure auf Methyläthylacroleïn zu dem Amid einer ungesättigten Oxysäure der Heptylreihe geführt hat. Es war mir damals nur möglich das Calciumsalz dieser Säure, der α-Oxy-β-Propyliden-*n*-Buttersäure, in eben für die Analyse ausreichender Menge darzustellen, auf die Isolirung der Säure selbst musste ich verzichten.

Nachdem ich in der Folge eine grössere Menge Säureamid auf dem beschriebenen umständlichen Wege dargestellt hatte, wurde dasselbe mit Ätzbaryt zersetzt, aus dem krystallisirten Bariumsalz die gesuchte ungesättigte Oxysäure $C_7H_{12}O_3$ erhalten und diese durch die Elementaranalyse und die Bromaddition identificirt. Auch in dem mit zwei Molekülen Wasser krystallisirenden Zinksalz bestätigte die Zinkbestimmung die für die Säure durch die Elementaranalyse gefundenen Werthe.

Da die in Rede stehende Säure in der βγ-Stellung doppelt gebundene Kohlenstoffatome hat, versuchte ich die von Rud. Fittig angegebene Umwandlung der Dibromide solcher Säuren

[1] Monatshefte für Chemie, XI, 399 ff.

zu Lactonen und Ketonsäuren durchzuführen. Ich erhielt aus Chloroformlösung das Dibromid krystallisirt und aus demselben mittelst Natriumcarbonat das entsprechende ebenfalls krystallisirte Bromlacton. Da hiebei unter Abspaltung von Ameisensäure wieder das Ausgangsmaterial, nämlich Methyläthylacroleïn entstand, war die Reaction bis zur Bildung von Oxylacton und γ-Ketonsäure nicht durchzuführen.

Auch die gesättigte Säure konnte ich nicht darstellen. Natriumamalgam, Zink in saurer und in ammoniakalischer Lösung wirkten auf die ungesättigte Säure gar nicht ein, Jodwasserstoffsäure reducirte unter Abspaltung von Ameisensäure bis zum gesättigten Kohlenwasserstoff $C_6H_{14}$, beziehungsweise dem Jodid desselben.

Das Bariumsalz, das Dibromid und das Bromlacton der ungesättigten Säure lieferten gut ausgebildete, messbare Krystalle. Die Krystalle des Säureamid liessen nur eine annähernde Messung zu.

Herr Ad. Stengel hatte die Freundlichkeit, die krystallographische Bestimmung dieser Körper im mineralogischen Institut des Herrn Prof. A. Schrauf auszuführen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle besten Dank sage.

---

Das Amid der α-Oxy-β-Propyliden-*n*-Buttersäure wurde auf die in der ersten Mittheilung beschriebene Art durch Verseifung des acetylirten Cyanides mit rauchender Salzsäure dargestellt und wiederholt aus Alkoholäther umkrystallisirt.

Herr Ad. Stengel theilt mir über dasselbe Folgendes mit:

Krystallsystem: triklin?

Die untersuchte Substanz krystallisirt in dünnen Plättchen mit rhombischem Querschnitte von 124° und stark corrodirten Seitenflächen ($\infty P_1 P$), die eine verlässliche Bestimmung des Krystallsystems nicht zulassen. Die Substanz ist zweiaxig.

Um das Bariumsalz der ungesättigten Säure darzustellen, wurde das Amid mit Ätzbaryt mehrere Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt und dann so lange von der Lösung abdestillirt, als noch Ammoniak fortging. Nach Abfiltriren vom überschüssigen Bariumhydroxyd wurde in die zum Kochen

erhitzte Lösung Kohlensäure eingeleitet, Baryumcarbonat abgetrennt und mit heissem Wasser nachgewaschen. Die wässerige Lösung des Baryumsalzes schied nach Einengen am Wasserbade säulenförmige, winkelig aneinander gelagerte Krystallstöcke ab.

Die aus Wasser umkrystallisirte Substanz wurde krystallographisch bestimmt:

Krystallsystem: rhombisch.

Axenverhältniss $a:b:c = 1\cdot0296:0\cdot9369:1$.

An den leistenförmig ausgebildeten Plättchen wurden folgende Flächen beobachtet: $0P$ vorherrschend, $^1/_4\bar{P}\infty$, $\infty P$, $\breve{P}2$ $2\breve{P}2$, $4\breve{P}2$.

Die wichtigsten Winkelwerthe sind:

$$\infty P:\infty P' = 84° 35'$$
$$0P:2\breve{P}2 = 114\ \ 17.$$

Die Plättchen zeigen gerade Auslöschung.

Das Baryumsalz ist in Alkohol sehr schwer, in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt aus der wässerigen Lösung mit 3 Molekülen Wasser.

Zur Analyse wurde das Salz wiederholt aus Wasser umkrystallisirt, zerrieben und zwischen Filtrirpapier trocken gepresst.

0·6862 *g* Substanz verloren, bei 97° im Meyer'schen Luftbad zum constanten Gewicht erhitzt, 0·0760 *g*, d. i. 11·08% Für $Ba(C_7H_{11}O_3)_2 + 3H_2O$ wären 3 Moleküle Krystallwasser mit 11·32% berechnet.

0·9727 *g* bei 97° getrocknetes Salz wurden in Wasser gelöst und verbrauchten zur Ausfällung des Baryums 22·4 $cm^3$ $H_2SO_4$ vom Titer 0·010086, also 0·2258264 *g* $H_2SO_4$, welche 0·315696 *g* Ba entsprechen (I).

Das ausgeschiedene $BaSO_4$ betrug 0·5381 *g*, entsprechend 0·313698 *g* Ba (II).

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $Ba(C_7H_{11}O_3)_2$ |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| Ba ..... | 32·47 | 32 25 | 32·39 |

Die wässerige Lösung des reinen Baryumsalzes wurde mit der zur Abscheidung der Säure nöthigen Menge Schwefelsäure versetzt, vom Bariumsulfat abfiltrirt und die wässerige Lösung der

**α-Oxy-β-Propyliden-*n*-Buttersäure**

mit Äther ausgeschüttelt. Nach Abdestilliren des Äthers hinterblieb eine dickliche, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche, an der Luft stehend, keine Krystalle abschied, wohl aber im Exsiccator über Chlorcalcium krystallinisch erstarrte und sich durch die Analyse als die gesuchte Säure erwies.

0·2267 *g* Substanz, welche im Exsiccator über $CaCl_2$ constant geworden und zu schneeweissen, dicht aneinander gelagerten Blättchen erstarrt war, ergab, mit Bleichromat verbrannt, 0·4841 *g* $CO_2$ und 0·1711 *g* $H_2O$.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_7H_{12}O_3$ |
|---|---|---|
| C ......... | 58·24 | 58·33 |
| H ........ | 8·39 | 8·33 |

Zur Charakterisirung als ungesättigten Körper wurde die Addition von Brom vorgenommen:

I. 0·6335 *g* Säure, im Exsiccator constant und krystallinisch geworden, wurden in Eisessig gelöst und verbrauchten 0·7105 *g* bis zur bleibenden Färbung durch überschüssiges Brom. Theoretisch hätte 0·7038 *g* Brom verbraucht werden sollen.

II. 1·31 *g* krystallisirter Säure in Eisessiglösung brauchten bis zur Bromfärbung 1·453 *g* Brom. Die Theorie fordert 1·454 *g* Brom zur Sättigung.

Die Säure krystallisirt in schneeweissen Blättchen, welche an der Luft schnell Feuchtigkeit anziehen und zu einer öligen Masse zerfliessen. Im Exsiccator über Chlorcalcium bilden sich die Krystalle wieder. Der Schmelzpunkt wurde in geschlossener Capillare bei 43° gefunden und blieb unverändert beim noch-

maligen Schmelzen der wieder erstarrten Substanz. Denselben Schmelzpunkt zeigen auch die aus Alkohol erhaltenen Säurekrystalle. In Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig ist die Säure leicht löslich, mit Wasserdämpfen nur wenig flüchtig.

Aus der reinen Säure wurde das Zinksalz durch Digeriren und späteres Erhitzen ihrer wässerigen Lösung mit Zinkcarbonat dargestellt. Es krystallisirt in kleinen, zu Büscheln vereinigten Nädelchen, welche in heissem Wasser leicht löslich sind und 2 Moleküle Krystallwasser enthalten.

0·4145 *g* Zinksalz, aus Wasser umkrystallisirt, zerrieben und zwischen Filtrirpapier trocken gepresst, erlitten bei 97° zum constanten Gewicht erhitzt, einen Verlust von 0·0369 *g*, d. i. 8·90%. Der Gehalt an Krystallwasser in $Zn(C_7H_{11}O_3)_2 + + 2H_2O$ berechnet sich mit 9·30%.

0·6821 *g* Substanz, bei 97° bis zum constanten Gewicht getrocknet, ergaben 0·1562 *g* ZnO (gefällt als basisches Carbonat), entsprechend 0·12534 *g* Zn.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $Zn(C_7H_{11}O_3)_2$ |
|---|---|---|
| Zn ...... | 18·38 | 18·52 |

Aus der Eisessiglösung der bromirten Säure wurde versucht das

**Dibromid der Säure**

darzustellen durch Stehenlassen im Vacuum über Ätzkali. Nach 24 Stunden war fast alles Lösungsmittel verdunstet und eine ölige, etwas gelblich gefärbte Masse zurückgeblieben. Mit wenigen Tropfen Wasser versetzt, schieden sich im Vacuum über Kali alsbald feine, zu Büscheln vereinigte Nadeln in der öligen Masse aus, welche sofort abgesaugt wurden. Gleichzeitig mit der Krystallausscheidung war deutliche Entwicklung von Bromwasserstoff sichtbar und im Filtrat Bromwasserstoff nachzuweisen. Die abgesaugten Krystalle schmolzen nach Umkrystallisiren aus Alkohol zwischen 95 und 98° und enthielten 41·47% Brom, während das Dibromid der Säure 52·63% und

$C_7H_{11}O_3Br$ nur 35·87% Brom theoretisch verlangt. Schon der wenig scharfe Schmelzpunkt wies auf eine unreine Substanz, beziehungsweise auf ein Gemenge hin.

Gelegentlich eines zweiten Versuches, aus der bei der Bromirung der ungesättigten Säure erhaltenen Eisessiglösung das Dibromid zu isoliren, wurde Wasser sorgfältig vermieden. Jedoch konnten die letzten Reste des Lösungsmittels nicht gut entfernt werden, und als durch einen unglücklichen Zufall die ölige Masse feucht wurde, Bromwasserstoffentwicklung auftrat und ein dem aus dem früheren Versuch erhaltenen ähnliches Product ergab, wurde weiterhin trockenes Chloroform als Lösungsmittel verwendet, weil dieses durch Durchsaugen von trockener Luft leicht entfernt werden konnte.

5·103 *g* ungesättigte Säure wurden in beiläufig 30 $cm^3$ trockenem Chloroform gelöst und unter Kühlung mit Brom versetzt. Obwohl anfangs nur wenig Brom zugesetzt worden war, blieb die Flüssigkeit gleich braun gefärbt. Weiteres Brom wurde nach und nach zugesetzt, bis die theoretisch nothwendige Menge von 5·66 *g* überschritten war. Nachdem der Überschuss an Brom und das Lösungsmittel durch Durchsaugen von mit Schwefelsäure und Chlorcalcium getrockneter Luft zum grössten Theil entfernt worden war, erstarrte der Rückstand krystallinisch. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Chloroform (und theils auch aus Benzol) wurden säulenförmige Krystalle erhalten, deren Schmelzpunkt bei 124—125° liegt. Die geschmolzene Substanz erstarrte nicht mehr und war violett gefärbt.

Über das krystallographische Verhalten theilte mir Herr Ad. Stengel mit:

Krystallsystem: triclin.

Axenverhältniss: $a:b:c = 1·2923:1·7737:1$.

$$\sphericalangle\, bac = 77°56'$$
$$\sphericalangle\, abc = 86\ 46$$
$$\sphericalangle\, acb = 88\ 55$$

Säulenförmig ausgebildete Krystalle mit den acht Flächen der Combination $\infty P$ und $\bar{\bar{P}}\infty$.

Die wichtigsten Winkelwerthe sind:

$$\infty P : \infty' P = 108°11'$$
$$\infty P : '\bar{P}'\infty = 127\ 13$$
$$\infty' P : '\bar{P}'\infty = 114\ 35$$

Spaltbar nach $\infty P'$.

Die wiederholt aus Chloroform umkrystallisirte Substanz wurde zur Elementaranalyse und zur Brombestimmung verwendet:

I. 0·2190 *g* zerriebener und im Exsiccator über Chlorcalcium constant gebliebener Krystalle ergaben, mit Bleichromat und vorgelegter Silberspirale verbrannt, 0·2229 *g* $CO_2$ und 0·0792 *g* $H_2O$.

II. 0·2986 *g* Substanz gaben, mit Ätzkalk verbrannt, 0·3657 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_7H_{12}O_3Br_2$ |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| C | 27·75 | — | 27·63 |
| H | 4·02 | — | 3·95 |
| Br | — | 52·39 | 52·63 |

Die erhaltenen Resultate berechtigen, den Körper als das reine Dibromid der ungesättigten Säure $C_7H_{12}O_3$ anzusprechen.

## Bromlacton.

Vor einiger Zeit hat Rud. Fittig[1] gezeigt, dass aus den Dibromiden von $\beta\gamma$-ungesättigten Säuren beim Kochen mit Wasser oder beim Stehenlassen in schwach alkalischer Lösung unter Austritt von Bromwasserstoff zunächst Bromlactone und aus diesen durch weitere Abspaltung von Bromwasserstoff Oxylactone und daneben $\gamma$-Ketonsäuren entstehen.

Da die vorliegende $\alpha$-Oxy-$\beta$-Propyliden-*n*-Buttersäure ihrer Entstehung nach ebenfalls eine $\beta\gamma$-ungesättigte Säure ist, so

[1] Annalen der Chemie, 268, 55.

schien es mir angezeigt, diese Fittig'sche Reaction auszuführen, umsomehr, als ich, wie schon früher erwähnt, gelegentlich der Versuche das Dibromid aus der Eisessiglösung der bromirten Säure darzustellen, unter Entwicklung von Bromwasserstoff einen krystallisirten Körper erhalten hatte, dessen Gehalt an Brom sich einem Körper $C_7H_{11}O_3Br$ näherte.

Es gelang mir zwar, das gebromte Lacton darzustellen, jedoch die Reaction im Sinne Fittig's weiter durchzuführen war nicht möglich, weil Zersetzung eintrat unter Bildung von Methyläthylacroleïn.

2·10 *g* Dibromid wurde mit 50 *cm*³ Wasser übergossen und eine Lösung von 0·55 *g* Soda in 10 *cm*³ Wasser zugefügt. Nach kurzer Zeit war das Dibromid vollständig in Lösung gegangen, gleichzeitig aber begann sich die Flüssigkeit zu trüben, und Öltröpfchen schieden sich am Boden des Kölbchens ab. Eine spontane Erwärmung der Flüssigkeit war nicht wahrzunehmen, aber der intensive Geruch nach Methyläthylacroleïn war gleich beim Beginn der auftretenden Trübung ganz deutlich. Die alkalische Flüssigkeit wurde wiederholt mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit wenig Natriumcarbonat gewaschen. Nachdem der Äther zum grössten Theil aus dem Wasserbade abdestillirt worden war, begannen sich in der erkaltenden Flüssigkeit flache, tafelförmige Krystalle auszuscheiden. Die gelblich gefärbte, ölige Mutterlauge ergab keine weiteren Krystalle, verursachte auf Papier einen durchscheinenden Fleck und war dem charakteristischen Geruche nach Methyläthylacroleïn. Die Menge desselben war zu gering, als dass es auch durch den Siedepunkt hätte identificirt werden können. Die Krystalle wurden durch Abpressen zwischen Filtrirpapier von dem anhängenden Methyläthylacroleïn befreit und wiederholt theils aus Chloroform, theils aus Äther umkrystallisirt. Die aus Chloroform, wie auch die aus Äther erhaltenen Krystalle haben die gleiche Gestalt, schmelzen bei 82—83° und zeigen, nach dem Erstarren wieder geschmolzen, denselben Schmelzpunkt.

Die Ausbeute blieb weit hinter der theoretischen zurück. Aus 2·1 *g* Dibromid wurden 0·42 *g* Bromlacton, also 27% der theoretischen Ausbeute erhalten.

Die krystallographische Bestimmung ergab:
Krystallsystem: monoklin.
Axenverhältniss: $a : b : c = 0\cdot7938 : 0\cdot6788 : 1.$

$$\sphericalangle\, abc = 75° 10'.$$

An den tafelartig, parallelschalig gebauten Krystallen treten auf vorherrschend $0P$ und $\infty P$, $+P$, $-P$, $P\infty$, $^2/_3 P\infty$.

Die wichtigsten Winkelwerthe sind:

$$0P : +P = 125° 13'$$
$$+P : \infty P = 154\ \ 33$$
$$+P : +'P = 103\ \ 14$$

Die zur Analyse verwendeten Krystalle wurden zerrieben und einige Tage im Exsiccator über Chlorcalcium belassen. Das Gewicht hatte sich nicht geändert.

I. 0·1754 *g* Substanz ergab mit Bleichromat und vorgelegter Silberspirale verbrannt, 0·2415 *g* $CO_2$ und 0·0810 *g* $H_2O$.
II. 0·0989 *g* Substanz lieferte, mit Ätzkalk verbrannt, 0·0834 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_7H_{11}O_3Br$ |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| C | 37·55 | — | 37·67 |
| H | 5·13 | — | 4·93 |
| Br | — | 36·08 | 35·87 |

Die durch Äther erschöpfte alkalische Lösung wurde eingeengt, wobei sich etwas Harz ausschied. Nach Abfiltriren von demselben wurde das Filtrat zur Trockene gebracht und nachdem darin Bromnatrium nachgewiesen war, mit Alkohol extrahirt. Die alkoholische Lösung wurde nach Zusatz von Wasser durch Abdampfen vom Alkohol befreit und mit Essigsäure neutralisirt. In der neutralen Flüssigkeit wurde Ameisensäure nachgewiesen, jedoch in relativ geringer Menge.

Die Einwirkung von Natriumcarbonat auf das Säuredibromid könnte demnach im Sinne der Gleichung

$$2C_7H_{12}O_3Br_2+2Na_2CO_3 = C_7H_{11}O_3Br+C_6H_{10}O+3NaBr+ \\ +HCOONa+2CO_2+H_2O+O$$

erfolgt sein, wobei möglicherweise der frei gewordene Sauerstoff noch oxydirend eingewirkt hätte theils auf $C_6H_{10}O$, theils auf das ameisensaure Natrium. Ob sich aus der Säure Kohlensäure abgespalten hat, muss vorläufig dahingestellt bleiben.[1]

## Reduction der Säure.

Die Versuche mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung, mit Zink in salzsaurer und in essigsaurer Lösung die gesättigte Säure zu erhalten, ergaben wiederholt ein negatives Resultat.

Auch ein Versuch, mit Zink und Ammoniak zu reduciren, ergab als Endproduct nur die ungesättigte Säure, wie die in den einzelnen Fällen ausgeführte quantitative Addition von Brom bewies.

Dagegen führte die Reduction mit Jodwasserstoffsäure zu weit. Die gesättigte Säure entstand nicht, wohl aber unter Abspaltung von Ameisensäure gleichzeitig der gesättigte Kohlenwasserstoff $C_6H_{14}$ und das diesem entsprechende Jodid in je nach den Versuchsbedingungen vorherrschender Menge.

4·10 *g* Säure wurden mit 0·3 *g* rothem Phosphor und 25 $cm^3$ Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewichte 1·96 durch 16 Stunden hindurch im Rohr auf 150—160° erhitzt. Nach dem Erkalten war obenauf eine ölige Schichte, die etwas heller als der übrige Rohrinhalt gefärbt war. Geringer Druck war beim Öffnen des Rohres wahrzunehmen und sehr deutlich ein petroleumartiger Geruch. Das obenauf schwimmende ölige Product wurde abgehoben und mit schwefeliger Säure und Wasser gewaschen. Es bildete eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche in Ätzkali unlöslich, schwerer als Wasser war und viel Jod enthielt. Die mit Chlorcalcium getrocknete Substanz wurde destillirt. Schon aus dem kochenden Wasserbad ging eine geringe Spur nach Petroleum riechend über. Die

---

[1] Da ich weiterhin beschäftigt bin mit dem Studium der Einwirkung von Blausäure auf Tiglinaldehyd, hoffe ich seinerzeit die hier statthabende Reaction genauer untersuchen zu können.

Hauptmenge destillirte im Vacuum bei 80—83° und 32 *mm* Druck und ergab bei der Elementaranalyse und Jodbestimmung auf das Jodid $C_6H_{13}J$ gut stimmende Werthe:

I. 0·1948 *g* Substanz ergaben, mit Bleichromat und vorgelegter Silberspirale verbrannt, 0·2417 *g* $CO_2$ und 0·1098 *g* $H_2O$.

II. 0·1167 *g* Substanz lieferten nach Carius 0·1288 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_6H_{13}J$ |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| C ...... | 33·83 | — | 33·96 |
| H ...... | 6·22 | — | 6·13 |
| J ...... | — | 59·62 | 59·90 |

Die nach Abheben der öligen Schichte im Rohr verbliebene Jodwasserstofflösung wurde mit gelbem Phosphor geschüttelt und destillirt. Die ersten Tropfen des Destillates enthielten eine ganz geringe Menge einer in Wasser unlöslichen, öligen Flüssigkeit, welche leichter als Wasser, einen sehr stark an Petroleum erinnernden Geruch zeigte und gewiss wohl der Kohlenwasserstoff $C_6H_{14}$ war, wie aus dem Folgenden geschlossen werden kann. Dieser Körper wurde abgehoben, genügte jedoch zu keiner weiteren Untersuchung.

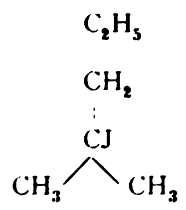
Das noch durch Jod gefärbte Destillat wurde wiederholt mit kleinen Stückchen gelben Phosphors geschüttelt und destillirt, bis schliesslich ein schwach saures, jedoch keine Jodwasserstoffsäure mehr enthaltendes Destillat resultirte, aus welchem das Baryumsalz dargestellt wurde. Es wurde qualitativ als ameisensaures Salz erkannt.

Bei einem anderen Reductionsversuch genügte es, 2 *g* Säure mit 12 $cm^3$ Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1·67 im Rohr 10 Stunden lang auf 150° zu erhitzen, um dasselbe Jodid zu erhalten.

Die Reaction lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_7H_{12}O_3 + 5HJ = C_6H_{13}J + HCOOH + 4J + H_2O.$$

Das Jodatom dürfte wohl an das in der ungesättigten Säure wasserstofffreie Kohlenstoffatom getreten sein, so dass für das analysirte Jodid die Formel




anzusprechen wäre.

Schon der Umstand, dass neben dem Jodid in geringer Menge ein Körper entstanden war, welcher leichter war als Wasser und ausgesprochen nach Petroleum roch, liess vermuthen, dass die Reduction theilweise bis zur Bildung von Kohlenwasserstoff gegangen war. Demnach war zu erwarten, dass beim Erhitzen auf noch höhere Temperatur der Kohlenwasserstoff selbst entstehen wird.

3·0 *g* Säure wurden mit 0·3 *g* rothem Phosphor und 25 $cm^3$ Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewichte 1·96 im Rohr eingeschlossen 16 Stunden lang auf 180—190° erhitzt. Nach dem Erkalten war deutlich eine obere, heller gefärbte Schichte sichtbar. Beim Öffnen des erkalteten Rohres war der Druck ziemlich bedeutend und der petroleumartige Geruch auffallend stark. Kohlensäure war in dem entweichenden Gase nicht nachzuweisen. Die obere scharf von der Jodwasserstofflösung abgegrenzte Schichte wurde abgehoben, wie vorher mit schwefeliger Säure und Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Bei der Destillation aus dem zum Kochen erhitzten Wasserbad ging der weitaus grösste Antheil unter 67° über, eine geringe Menge blieb zurück. Diese letztere enthielt viel Jod, dürfte also das früher beschriebene Jodid sein.

Nach wiederholter Destillation der Hauptmenge wurde der Siedepunkt bei 62—63° gefunden. Das Product war farblos, leichter als Wasser, unlöslich in Ätzkali, zeigte Fluorescenz und roch ganz wie Petroleum. Brom wurde nicht aufgenommen.

0·1060 *g* Substanz ergaben bei der Verbrennung 0·3257 *g* $CO_2$ und 0·1556 *g* $H_2O$.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_{14}$ |
|---|---|---|
| C......... | 83·80 | 83·72 |
| H......... | 16·31 | 16·28 |

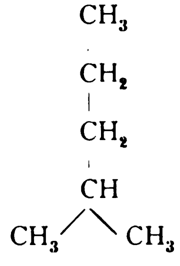
Die nach Meyer's Luftverdrängungsmethode bestimmte Dampfdichte ergab die Zahl 3·02, mithin ist das Moleculargewicht mit 87·15 gefunden, anstatt 86 für $C_6H_{14}$.

Der nach Abheben der oberen Schichte verbliebene Rohrinhalt wurde in derselben Weise behandelt, wie früher bei der Darstellung des Jodid angegeben wurde. Eine ganz geringe Menge Kohlenwasserstoff wurde auch noch darin nachgewiesen und Ameisensäure.

Die Reactionsgleichung wäre:

$$C_7H_{12}O_3 + 6HJ = C_6H_{14} + HCOOH + H_2O + 6J.$$

Analyse, Dampfdichtebestimmung und die Unfähigkeit Brom zu addiren sprechen für den gesättigten Kohlenwasserstoff $C_6H_{14}$. Die Constitution ergibt sich aus der Entstehung desselben unter Abspaltung von Ameisensäure als ein in der α-Stellung methylirtes Pentan (4-Methyl-pentan).




Ein ebenso constituirtes Hexan wurde von Wurtz[1] aus Äthyljodid und Isobutyljodid mit Natrium dargestellt mit dem Siedepunkte von 62°.

[1] Jahresber., 1855, 574.

# SITZUNGSBERICHTE

DER

# KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

## MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

---

CIII. BAND. VII. HEFT.

---

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE

## XVIII. SITZUNG VOM 5. JULI 1894.

Der Secretär legt das erschienene Doppelheft IV—V (April—Mai 1894) des 15. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Die königl. italienische Botschaft in Wien übermittelt ein Druckwerk von Prof. Roberto Campana an der k. Universität in Rom unter dem Titel: »Lepra«.

Das w. M. Herr Prof. L. Pfaundler übersendet eine Arbeit aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität in Graz von Prof. Dr. Ign. Klemenčič: »Über die circulare Magnetisirung von Eisendrähten«.

Herr P. C. Puschl, Stiftscapitular in Seitenstetten, übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Aktinische Wärmetheorie und chemische Äquivalenz«.

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht eine im I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeit von F. Wenzel, betitelt: »Synthese des Kynurins«.

Das w. M. Herr Director E. Weiss überreicht eine Abhandlung von Prof. Dr. E. Freiherr v. Haerdtl unter dem Titel: »Zur Frage der Perihelbewegung des Planeten Mercur«.

Das c. M. Herr Oberst A. v. Obermayer überreicht eine Abhandlung: »Über die Wirkung des Windes auf schwach gekrümmte Flächen«.

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Campana, R., Lepra. (Mit Illustrationen.) Genova, 1894.

Martel, E. A., Les abîmes, les eaux souterraines, les cavernes, les sources, la spélaeologie. Explorations souterraines effectuées de 1888 à 1893 en France, Belgique, Autriche et Grèce. (Mit Illustrationen.) Paris, 1894; 4°.

## XIX. SITZUNG VOM 12. JULI 1894.

Der Secretär legt das erschienene Heft IV und V (April und Mai 1894) des 103. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte vor.

Herr Prof. Dr. Ign. Klemenčič in Graz dankt für die ihm zur Durchführung seiner Untersuchung über die Magnetisirung durch elektrische Oscillationen bewilligte Subvention.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang überreicht folgende zwei Arbeiten aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität zu Innsbruck:

1. »Eine Studie über unipolare Induction«, von Prof. Dr. Ernst Lecher.
2. »Experimentelle Darstellung von Magnetfeldern«, von Joh. Zuchristian.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. E. Ludwig übersendet eine Arbeit der Herren k. u. k. Oberstabsarzt Prof. Dr. F. Kratschmer und k. u. k. Regimentsarzt Dr. E. Wiener in Wien, betitelt: »Grundzüge einer neuen Bestimmungsmethode der Kohlensäure in der Luft«.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. A. Bauer übersendet eine Arbeit aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien: »Zur Kenntniss der Überwallungsharze« (II. Abhandlung), von Dr. Max Bamberger.

Das c. M. Herr Prof. Zd. H. Skraup überreicht folgende vier im chemischen Institut der k. k. Universität in Graz ausgeführte Arbeiten:

1. »Über die Constitution der Verbindungen von Chinaalkaloiden mit Äthyljodid«, von Zd. H. Skraup.

2. »Über das Verhalten von Hydrojodcinchonin zu Wasser«, von Dr. G. Pum.

3. »Mangantrichlorid und Chlorokupfersäure«, von G. Neumann.

4. »Quantitative Analyse von Schwermetallen durch Titriren mit Natriumsulfid«, von G. Neumann.

Das c. M. Prof. Franz Exner übersendet eine Arbeit, betitelt: »Elektrochemische Untersuchungen« (IV. Mittheilung).

Ferner übersendet derselbe eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Herrn J. G. Garvanoff: »Über die innere Reibung in Ölen und deren Änderung mit der Temperatur.«

Herr Dr. Alfred Nalepa, Professor am k. k. Staatsgymnasium in Wien (IV. Bezirk), übersendet eine vorläufige Mittheilung über »Neue Gallmilben« (10. Fortsetzung).

Herr Dr. Wilhelm Kaiser, k. k. Polizei-Commissär in Floridsdorf, übersendet ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität, welches angeblich die Beschreibung einer in verhältnissmässig beschränktem Raume (bei grosser Stromstärke) untergebrachten transportablen Quellenbatterie enthält.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. G. Tschermak legt eine für die Denkschriften bestimmte Abhandlung über gewundene Bergkrystalle vor.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit von E. Bryk: »Über die Einwirkung von Jod und Kalilauge auf Harnsäure«;

ferner eine von Prof. R. Přibram aus Czernowitz eingesendete Abhandlung von G. Gregor: »Über die Einwirkung von Jodmethyl auf Resacetophenonkalium«.

Das w. M. Herr Hofrath Director A. Kerner v. Marilaun überreicht zwei weitere Berichte von Dr. Eugen v. Halácsy in Wien: III. »Beitrag zur Flora von Thessalien« und IV. »Beitrag zur Flora von Achaia und Arcadien«, welche den Schluss der botanischen Ergebnisse einer von demselben im Auftrage der kaiserl. Akademie der Wissenschaften unternommenen Forschungsreise nach Griechenland bilden.

Das w. M. Herr Prof. Friedr. Brauer überreicht den IV. Theil der in Verbindung mit Ed. Edl. v. Bergenstamm verfassten Vorarbeiten zu einer Monographie der *Muscaria Schizometopa,* welcher ein Verzeichniss der bis jetzt gezogenen Parasiten und ihrer Wirthe und eine ebensolche alphabetische Aufzählung der Wirthe und ihrer Parasiten, ferner Nachträge zu den früheren Theilen enthält.

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht eine im I. chemischen Universitäts-Laboratorium von Herrn Fritz Pollak durchgeführte Untersuchung: »Studien über die synthetische Bildung von Mesoweinsäure und Traubensäure«.

Das w. M. Herr Vicepräsident Prof. E. Suess übergibt eine für die Denkschriften bestimmte Abhandlung, betitelt: »Beiträge zur Stratigraphie Centralasiens«.

Herr Dr. J. Sahulka, Docent an der k. k. technischen Hochschule in Wien, überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Neue Untersuchungen über den elektrischen Lichtbogen«.

---

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Kaiserliche Universität in Kasan, Jubiläumsschrift zur hundertjährigen Geburtstagsfeier N. Lobatschewski's. Kasan, 1894; 4°.

Wilde, H. Über den Ursprung der elementaren Körper und über einige neue Beziehungen ihrer Atomgewichte. London, 1892: 4°.

---

# Mangantrichlorid und Chlorokupfersäuren

von

**G. Neumann.**

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

Die vorliegende Arbeit wurde unternommen, um über einige streitige Punkte in der Mineralchemie Aufklärung zu verschaffen. Neben einigen anderen Reactionen wurde besonders die Einwirkung von Salzsäure auf Mangansuperoxyd und auf Kupferchlorid studirt. Über das Resultat der ersteren Reaction ist man bekanntlich zweierlei Meinung; so wird z. B. von Fisher[1] behauptet, es bilde sich hierbei Mangantetrachlorid, von Pikering,[2] es entstehe Mangantrichlorid. Beim Einleiten von Salzsäure in Kupferchloridlösung soll nach Engel[3] die Verbindung $HClCuCl_2$ gebildet werden, nach Sabatier[4] jedoch $(HCl)_2CuCl_2$ entstehen.

Ich habe, wie die nachstehenden Notizen ausweisen, beim Mangan die Ansicht Pickering's bestätigt gefunden; bei der Kupferverbindung kann ich mich jedoch weder der Ansicht Engel's, noch der Sabatier's anschliessen.

### Einwirkung von Salzsäure auf Mangansuperoxyd.

Reine concentrirte Salzsäure wurde in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz mit Chlor- und Salzsäuregas gesättigt und pro 20 $cm^3$ Ausgangssäure sehr langsam unter stetem Abkühlen und Umschütteln je 1 *g* Mangansuperoxydhydrat ein-

---

[1] Fisher, Chem. Soc. J. 1878, Trans. 409.

[2] Pickering, Chem. Soc. J. 1878, Trans. 654.

[3] Engel, Compt. rend. 106, 273.

[4] Sabatier, Compt. rend. 106, 1724 und 107, 40.

getragen. Die entstandene dunkelbraune Flüssigkeit wurde zur Reinigung durch ein mit Kältemischung umgebenes Asbestfilter in ein ebenfalls gekühltes Gefäss gesaugt und von Neuem mit Chlor- und Salzsäuregas gesättigt.

In die so bereitete, bei allen folgenden Versuchen stets kalt gehaltenene Lösung wurden variirte Mengen von 10%iger Ammoniumchloridlösung allmälig eingetropft und das Reactionsproduct nach ein- bis zweistündigem Stehen durch ein gekühltes Asbestfilter abgesogen, dann gewaschen und die auf dem Asbest verbliebene feste violettbraune Krystallmasse direct analysirt. Zum Waschen wurde anfänglich gekühlter, absoluter Alkohol genommen; da dieser jedoch sichtlich Zersetzung verursachte, wurde später mit mit Chlor gesättigter, gekühlter, concentrirter Salzsäure gewaschen, der Filterrückstand zusammengestampft und nach dem Trockenwerden zur Entfernung von überschüssigem Chlor- und Salzsäuregas 5 Minuten lang Luft hindurchgesogen.

Die erhaltenen dunkelvioletten Krystalle waren unter dem Mikroskope an den Kanten amethystfarben durchscheinend, liessen aber keine genaue Krystallform erkennen. In Wasser lösten sie sich auf kurze Zeit mit braunvioletter Farbe und schieden rasch braune Flocken aus. Trocken erhitzt gaben sie Chlor ab. In Jodkalium-Stärkelösung gebracht, verursachten sie violette Jodamylumausscheidung. Mit Natronlauge erhitzt, entwickelten sie deutlich Ammoniak. Im Vacuum nahmen sie bald die Rosafarbe der Manganoxydulsalze an.

Die Analyse dieses Ammoniumsalzes geschah, indem ein Theil der abgesogenen Krystalle ohne vorherige Wägung in 10%-ige Jodkaliumlösung geworfen, und ein zweiter Theil mit schwefliger Säure gelöst wurde. In der Jodkaliumlösung konnte das dem freien Chlor entsprechende Jod titrimetrisch und das Mangan gravimetrisch bestimmt werden. In der schwefligsauren Lösung wurde die Quantität des Chlors, Mangans und Ammoniums in gleichen Volumen ermittelt, und zwar Chlor und Mangan gravimetrisch und Ammonium nach der Destillationsmethode titrimetrisch. Die folgende Tabelle gibt Aufschluss über die Resultate verschiedener Darstellungen des Doppelsalzes.

| | Quantität bei der Darstellung von | | | gewaschen mit | Analyse | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | der $H_2SO_3$-Lösung | | | der KJ-Lösung | |
| | $Mn(OH)_2$ | HCl | $NH_4Cl$ | | Mn | $NH_4$ | Cl | Cl-frei | Mn |
| | *g* | *cm*³ | *g* | | | | | | |
| I | 10 | 200 | 10 | $C_2H_6O$ | 1729 | 1855 | 6338 | — | — |
| | dividirt durch At.-Gew. ..... | | | | 31·54 | 103·06 | 1848 | | |
| | Verhältniss .............. | | | | **1** | **3·26** | **5·83** | | |
| II | 5 | 100 | 3·3 | $C_2H_6O$ | 1510 | 1225 | 5141 | — | — |
| | dividirt durch At.-Gew. ..... | | | | 27 56 | 68 | 145·34 | | |
| | Verhältniss .............. | | | | **1** | **2·47** | **5·27** | | |
| III | 10 | 200 | 8·7 | HCl und $C_2H_6O$ | 1624 | 1260 | 5452 | 2024 | 3911 |
| | dividirt durch At.-Gew. ..... | | | | 29·04 | 70 | 154·14 | 93·55 | 71·37 |
| | Verhältniss .............. | | | | **1** | **2 36** | **5·20** | **0·80** | |
| IV | 10 | 200 | 8·7 | HCl | 2636 | 2017 | 10589 | 3309 | 5266 |
| | dividirt durch At.-Gew. ..... | | | | 48·11 | 112 | 299·37 | 93·53 | 96·1 |
| | Verhältniss .............. | | | | **1** | **2·30** | **6·15** | **0·97** | |
| V | 15 | 300 | 13 | HCl | 3285 | 2125 | | 3362 | 5438 |
| | dividirt durch At.-Gew. ..... | | | | 59·97 | 118 | | 95·06 | 99·05 |
| | Verhältniss .............. | | | | **1** | **1·97** | | **0·96** | |
| VI | 10 | 200 | 8·7 | HCl | 6645 | 4287 | 21137 | 3114 | 2016 |
| | dividirt durch At.-Gew. ..... | | | | 121 | 283 | 597 | 88 | 129 |
| | Verhältniss .............. | | | | **1** | **1·97** | **4·93** | **0·69** | |

Aus diesen Analysen lässt sich annehmen, dass die Formel des Doppelsalzes $(NH_4)_2MnCl_5$ sei, also das Ammoniumdoppelchlorid des Mangantrichlorids.

In der Hoffnung, aus dieser Verbindung in ähnlicher Weise wie es Friedrich[1] beim Ammoniumchlorid-Bleitetrachlorid gelang, das freie Mangantrichlorid zu erhalten, wurden circa 6 *g* des Salzes in 50 *cm*³ gekühlte concentrirte Schwefelsäure eingetragen; dabei entwickelte sich anfangs wenig, später mehr Salzsäuregas, die Schwefelsäure nahm eine dunkelolivengrüne Farbe an und schied kein Öl ab. Ein Theil der Lösung ohne Kältemischung erwärmte sich stark und entwickelte viel Gas. Ein anderer Theil verblieb über Nacht in der Kältemischung und hatte sich bis zum Morgen in drei Schichten gesondert: oben eine klare Flüssigkeit, darunter eine feste rosa Masse und ganz unten sehr geringe Mengen einer festen schwarzen Ausscheidung, die zur genaueren Untersuchung unzureichend war. Das freie Mangantrichlorid konnte also auf diese Weise nicht isolirt werden.

Ganz analog wie bei dem eben beschriebenen Ammoniumdoppelsalz wurde auch mit Erfolg das Kaliumchlorid-Mangantrichlorid dargestellt. Bei Anwendung von 10 *g* Mangansuperoxydhydrat, 200 *cm*³ Salzsäure und 12·1 *g* Kaliumchlorid in 10%-iger Lösung wurde eine Verbindung erhalten, die in ihren Eigenschaften der oben beschriebenen zum Verwechseln gleich war und deren Analyse folgendes Resultat gab:

$$\text{Mn : freiem Cl : Cl : K} = 1 : 1 \cdot 16 : 5 \cdot 21 : 2 \cdot 36.$$

Die Formel der Verbindung ist also: $K_2MnCl_5$.

Versuche, aus Kaliumpermanganat mit chlorhaltiger Salzsäure mit und ohne Chlorkaliumzusatz eine constant zusammengesetzte Verbindung zu erhalten, schlugen fehl. Das Reactionsproduct war ein schwarzes, leicht zersetzliches Pulver, das in überwiegender Menge Chlorkalium enthielt.

### 2. Einwirkung von Salzsäure auf Kupferchlorid.

Wurde in eine in Kältemischung stehende Lösung von 18 *g* Kupferchlorid in 45 *cm*³ Wasser Chlor und Salzsäure einge-

[1] Friedrich, Sitzungsber. der k. Akad. der Wiss. in Wien, 1893.

leitet, so schied sich aus der dunkelgrünbraunen Lösung nach einigen Stunden ein rother Körper aus. Die entstandene Substanz durch ein gekühltes Asbestfilter abgesogen, blieb in Form von Krystallnadeln zurück, deren glänzend rothe Farbe in kurzer Zeit in grün umschlug.

Die grüne Auflösung der möglichst gut abgesaugten Substanz wurde sofort zur Analyse verwendet. Die Bestimmung des Kupfers geschah elektrolytisch unter Anwendung von Ammoniumoxalat, die des Chlors in gewöhnlicher Weise gravimetrisch.

Drei in obiger Weise hergestellte Proben lieferten:

1) Cu : Cl = 1 : 5·8,
2) Cu : Cl = 1 : 4·8,
3) Cu : Cl = 1 : 5·2.

Hieraus geht hervor, dass die Verbindung die Zusammensetzung $H_3CuCl_5$ hat, also eine andere Formel, als ihr Engel und Sabatier geben, welche die Zusammensetzung der Verbindung als $HCuCl_3$ und $H_2CuCl_4$ annehmen. Sabatier vertheidigt seine Formel gegen die Engel's, indem er annimmt, jener hätte beim Präpariren der Verbindung ein Molekül Salzsäure verloren; nach den obigen Resultaten könnte ich dasselbe auch von ihm behaupten.

Anschliessend an obige Versuche wurde auch die Einwirkung von Salzsäuregas auf eine abgekühlte gesättigte Kupferchlorürlösung in Salzsäure studirt. Das Kupferchlorür wurde aus Kupferchlorid und Kupferpulver dargestellt und in einem kohlensäureerfüllten Kolben bei Gegenwart von reducirtem Kupfer aufgelöst. Es entstand dabei eine wasserhelle Flüssigkeit. Wurde dieselbe mit Hilfe eines entsprechenden Apparates in einer Kältemischung mit Salzsäure gesättigt, so schied sich eine perlgraue, in Nadeln krystallisirte Verbindung aus, welche, bei Luftabschluss abgesaugt, sofort analysirt wurde.

Obige Verbindung löst sich merkwürdigerweise in Wasser vollkommen farblos auf. Es ist gleichgiltig, ob viel oder wenig Wasser genommen wird. Die genannte Lösung gibt mit Natron-

lauge einen reingelben Niederschlag, welcher allmälig grün wird; lässt man sie für sich an der Luft stehen, so nimmt sie eine blaugrüne Farbe an.

Die Analyse geschah genau so wie bei der Chlorocuprisäure und das Resultat war: Cu : Cl = 1 : 2·28; also liegt eine Chlorocuprosäure vor von der Zusammensetzung $HCuCl_2$.

Zum Schlusse möchte ich bemerken, dass die von mir gefundenen Resultate neue Beweise für die Giltigkeit des periodischen Gesetzes, und zwar für die Siebenwerthigkeit des Mangans und die Achtwerthigkeit des Kupfers sind, wie aus folgenden Formeln hervorgeht:

$$\begin{matrix} NH_4 \\ NH_4 \end{matrix} > Mn \begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagup Cl \\ - Cl \\ \diagdown Cl \\ \diagdown Cl \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} K \\ K \end{matrix} > Mn \begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagup Cl \\ - Cl \\ \diagdown Cl \\ \diagdown Cl \end{matrix}$$

und

$$\begin{matrix} H \\ H - \\ H \end{matrix} > Cu \begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagup Cl \\ - Cl \\ \diagdown Cl \\ \diagdown Cl \end{matrix}$$

# Quantitative Analyse von Schwermetallen durch Titriren mit Natriumsulfid

von

**G. Neumann.**

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

Bekanntlich werden die meisten Schwermetalle durch Alkalisulfide aus ihren Lösungen quantitativ ausgefällt. Diese Reaction kann benützt werden, um die genannten Elemente titrimetrisch zu bestimmen, falls man einen gemessenen Überschuss des Fällungsmittels zu den betreffenden Salzlösungen fügt und das Plus an Alkalisulfid zurücktitrirt. Da Alkalisulfide alkalisch reagiren, könnte man glauben, dass diese Bestimmung auch ohne Anwendung eines Überschusses von Alkalisulfid mit Lackmus[1] oder Phenolphtaleïn als Indicator direct, wie bei der Titrirung von Säuren, möglich sei. Dahin gehende Versuche wurden ausgeführt, jedoch ohne Erfolg, weil Alkalisulfide die Indicatorfarbstoffe zerstören. Ebenso verhält sich auch Schwefelwasserstoff.

Aus diesen Gründen wurde der oben erwähnte Überschuss von Alkalisulfid in folgender Weise bestimmt.

In einem Messkolben wurde das zu analysirende neutrale Metallsalz mit einem beträchtlichen Überschuss einer verdünnten titrirten Alkalisulfidlösung versetzt und bis zur Marke mit Wasser angefüllt. Da die entstandenen Niederschläge bisweilen wenig dicht sind und daher schwer zu Boden sinken,

[1] Lackmuslösungen können jahrelang unzersetzt aufgehoben werden, wenn dieselben nach jedesmaligem Gebrauche sterilisirt werden.

wurde in den meisten Fällen 20%-ige Natriumchloridlösung vor dem Auffüllen bis zur Marke zur Mischung gegeben, stark geschüttelt und dadurch eine schnelle Klärung bewirkt. Alsdann war der Niederschlag schnell von der Flüssigkeit durch Abpipetiren oder Filtriren durch ein trockenes Faltenfilter zu trennen. Ein aliquoter Theil derselben mit $^1/_{10}$ normaler Schwefelsäure im Überschuss gekocht, bis die Dämpfe nicht mehr mit feuchtem Bleipapier Schwefelwasserstoff nachweisen liessen und unter Anwendung von jetzt erst hinzugesetztem Indicator mit $^1/_{10}$ normaler Kalilauge zurücktitrirt, gestattet die Quantität der anfangs vorhandenen Metallmengen zu berechnen.

Ein Beispiel mit genauen Zahlenangaben mag das Gesagte des Näheren erläutern.

Zur Titerstellung des Natriumsulfids wurden $^1/_{10}$ normale Kalilauge und $^1/_{10}$ normale Schwefelsäure benutzt. 17·1 *cm*³ Natriumsulfidlösung mit 30 *cm*³ Schwefelsäure gekocht, bis aller Schwefelwasserstoff verschwunden war, brauchten mit Phenolphtaleïn als Indicator 11·8 *cm*³ Kalilauge zur Neutralisation; daraus berechnet sich das Natriumsulfid als $^{1.05}/_{10}$ normal.

Mit dieser Lösung wurde z. B. $^1/_5$ normale Kaliumchromalaunlösung titrirt. 25 *cm*³ dieser Flüssigkeit in einem 200 *cm*³-Kolben mit 20 *cm*³ 20%-iger Natriumchloridlösung und 50 *cm*³ obiger Natriumsulfidlösung versetzt und bis zur Marke aufgefüllt, schieden nach dem Umschütteln des Kolbeninhaltes schnell grünes Chromhydroxyd ab. 50 *cm*³ der durch ein Faltenfilter gegossenen Flüssigkeit mit 5 *cm*³ Schwefelsäure bis zum völligen Verschwinden des Schwefelwasserstoffs gekocht, wurden mit 4·8 *cm*³ Kalilauge zurücktitrirt.

Nach diesen Angaben berechnet, enthielt die angewendete Lösung 0·526% $Cr_2O_3$, $^1/_5$ normale Kaliumchromalaunlösung enthält theoretisch 0·51% $Cr_2O_3$.

Um des Ferneren zu beweisen, dass die beschriebene Methode für die meisten Schwermetalle brauchbar ist, sollen nachstehend tabellarisch eine Reihe von Beleganalysen folgen. Die Concentration der Salzlösungen hat auf das Resultat keinen Einfluss, denn die zur Analyse angewendeten Flüssigkeitsmengen wurden vor dem Natriumsulfidzusatz stets mit beliebigen Mengen Wasser verdünnt. Bei solchen Metallen,

deren Sulfide sich leicht körnig ausscheiden, wurde bisweilen der Zusatz von Natriumchlorid unterlassen. Auch wurde bei einigen Metallen, deren Salze mit Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbar sind und die, wie z. B. das Kupfer, durch Natriumsulfidzusatz colloidale Sulfide bilden, bevor die klärende Wirkung des Natriumchlorids erkannt worden war, die Sulfidausscheidung durch Säurezusatz bewirkt. Die Analyse geschah dann in der Weise, dass die Mischung von Metallsalz und Natriumsulfid in einem Masskolben mit einem gemessenen Überschusse an Schwefelsäure bis zum Verschwinden der Schwefelwasserstoffreaction erhitzt, nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt und ein filtrirter, aliquoter Theil davon mit Kalilauge titrirt wurde (vergl. Kupfer- und Bleibestimmungen).

Der Gehalt der Lösungen wurde theils titrimetrisch, theils gravimetrisch controlirt, und zwar Silber und Eisen in bekannter Weise mit Natriumchlorid, respective Kaliumpermanganat titrirt, Kupfer, Kobalt und Nickel elektrolysirt, Chrom und Aluminium mit Ammoniak, Zink und Cadmium mit Natriumcarbonat gefällt, als Oxyde, und Blei und Mangan als Sulfate gewogen.

### Aluminiumkaliumalaun.

$Na_2S$ = 1·04/10 normal. Gehalt = 0·723% $Al_2O_3$.

| Lösung | $Na_2S$ | ergänzt zu | vom Filtrate | $H_2SO_4$ | KOH | $Al_2O_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *cm³* | | | | | | % |
| 10 | 50 | 200 | 50 | 10 | 8 | 0·748 |
| 15 | 100 | 200 | 50 | 25 | 16·5 | 0·793 |
| 20 | 100 | 250 | 50 | 10 | 7 | 0·756 |
| 25 | 150 | 250 | 50 | 10 | 2 | 0·783 |
| 30 | 150 | 250 | 50 | 15 | 9·9 | 0·739 |
| 35 | 200 | 250 | 50 | 15 | 3·9 | 0·738 |
| 40 | 200 | 500 | 50 | 15 | 10·7 | 0·703 |

## Zinksulfat.

$Na_2S$ = $^1/_{10}$ normal. Gehalt = 0·545% ZnO.

| ng | $Na_2S$ | ergänzt zu | vom Filtrate | $H_2SO_4$ | KOH | ZnO |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | *cm³* | | | | | % |
| [illegible] | 15 | 200 | 50 | 5 | 4·1 | 0·550 |
| [illegible] | 30 | 200 | 50 | 9 | 5·8 | 0·553 |
| [illegible] | 30 | 200 | 50 | 6 | 4·1 | 0·545 |
| [illegible] | 37 | 200 | 50 | 11 | 8·8 | 0·546 |
| [illegible] | 40 | 200 | 50 | 10 | 8·5 | 0·546 |
| [illegible] | 50 | 200 | 50 | 12 | 9·3 | 0·540 |
| [illegible] | 50 | 200 | 50 | 10 | 8·1 | 0·511 |

## Silbernitrat.

$Na_2S$ = $^1/_{10}$ normal. Gehalt = 1·156% $Ag_2O$.

| ng | $Na_2S$ | ergänzt zu | vom Filtrate | $H_2SO_4$ | KOH | $Ag_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | *cm³* | | | | | % |
| 0 | 15 | 200 | 50 | 6 | 4·9 | 1·223 |
| 5 | 20 | 200 | 50 | 6·2 | 5·2 | 1·233 |
| 0 | 25 | 200 | 50 | 7·5 | 6·6 | 1·237 |
| 5 | 30 | 200 | 50 | 9 | 8·1 | 1·221 |
| 0 | 35 | 200 | 50 | 10 | 9·1 | 1·210 |
| 5 | 40 | 200 | 50 | 11·3 | 10·4 | 1·202 |
| 0 | 45 | 200 | 50 | 12 | 11·3 | 1·222 |

## Kaliumchromalaun.

$Na_2S$ = 1·05/10 normal. Gehalt = 0·510% $Cr_2O_3$.

| Lösung | $Na_2S$ | ergänzt zu | vom Filtrate | $H_2SO_4$ | KOH | $Cr_2O_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *cm*³ | | | | | | % |
| 10 | 20 | 200 | 50 | 10 | 9·8 | 0·514 |
| 15 | 30 | 200 | 50 | 10 | 9·3 | 0·487 |
| 20 | 40 | 200 | 50 | 20 | 19·2 | 0·494 |
| 25 | 50 | 200 | 50 | 5 | 4·8 | 0·526 |
| 30 | 60 | 200 | 50 | 6 | 4·7 | 0·491 |
| 35 | 70 | 200 | 50 | 6 | 4·2 | 0·482 |
| 40 | 80 | 250 | 50 | 15 | 13·5 | 0·487 |

## Kupfersulfat.

$Na_2S$ = 1/10 normal. Gehalt = 0·396% CuO.

| Lösung | $Na_2S$ | $H_2SO_4$ | ergänzt zu | vom Filtrate | KOH | CuO |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *cm*³ | | | | | | % |
| 10 | 15 | 30 | 200 | 50 | 6·5 | 0·396 |
| 15 | 20 | 40 | 200 | 50 | 9 | 0·422 |
| 20 | 25 | 50 | 200 | 50 | 11·5 | 0·415 |
| 25 | 30 | 60 | 200 | 50 | 14·3 | 0·428 |
| 30 | 35 | 70 | 200 | 50 | 16·8 | 0·425 |
| 35 | 40 | 80 | 200 | 50 | 19 | 0·407 |
| 40 | 45 | 90 | 200 | 50 | 21·9 | 0·411 |

## Bleinitrat.

$Na_2S$ = 1/10 normal. Gehalt = 1·106% PbO.

| Lösung | $Na_2S$ | $H_2SO_4$ | ergänzt zu | vom Filtrate | KOH | PbO |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *cm³* | | | | | | % |
| 10 | 15 | 20 | 200 | 50 | 3·75 | 1·112 |
| 15 | 20 | 25 | 200 | 50 | 5·1 | 1·141 |
| 20 | 25 | 30 | 200 | 50 | 6·3 | 1·123 |
| 25 | 30 | 35 | 200 | 50 | 7·5 | 1·112 |
| 30 | 35 | 40 | 200 | 50 | 8·6 | 1·090 |
| 35 | 50 | 60 | 200 | 50 | 11·4 | 1·124 |
| 40 | 60 | 70 | 200 | 50 | 12·25 | 1·112 |

## Nickelammoniumsulfat.

$Na_2S$ = 1/10 normal. Gehalt = 0·651% NiO.

| Lösung | $Na_2S$ | ergänzt zu | vom Filtrate | $H_2SO_4$ | KOH | NiO |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *cm³* | | | | | | % |
| 10 | 20 | 200 | 50 | 10 | 9·2 | 0·626 |
| 15 | 30 | 200 | 50 | 10 | 9·3 | 0·676 |
| 20 | 40 | 200 | 50 | 10 | 9 | 0·671 |
| 25 | 50 | 200 | 50 | 10 | 8·7 | 0·668 |
| 30 | 60 | 200 | 50 | 10 | 9·1 | 0·700 |
| 35 | 70 | 200 | 50 | 10 | 8·5 | 0·682 |
| 40 | 80 | 200 | 50 | 10 | 8·6 | 0·693 |

## Kobaltsulfat.

$Na_2S$ = $^1/_{10}$ normal. Gehalt = 0·446 % CoO.

| Lösung | $Na_2S$ | ergänzt zu | vom Filtrate | $H_2SO_4$ | KOH | CoO |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *cm³* | | | | | | % |
| 10 | 20 | 200 | 50 | 10 | 8·2 | 0·477 |
| 15 | 25 | 200 | 50 | 10 | 8·3 | 0·452 |
| 20 | 35 | 200 | 50 | 10 | 7·6 | 0·473 |
| 25 | 35 | 200 | 50 | 10 | 8·6 | 0·438 |
| 30 | 40 | 200 | 50 | 10 | 8·7 | 0·432 |
| 35 | 45 | 200 | 50 | 10 | 8·6 | 0·420 |
| 40 | 50 | 200 | 50 | 10 | 8·6 | 0·414 |

## Manganammoniumsulfat.

$Na_2S$ = $^1/_{10}$ normal. Gehalt = 0·337 % Mn.

| Lösung | $Na_2S$ | ergänzt zu | vom Filtrate | $H_2SO_4$ | KOH | Mn |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *cm³* | | | | | | % |
| 10 | 20 | 200 | 50 | 10 | 8 | 0·328 |
| 15 | 25 | 200 | 50 | 10 | 8·3 | 0·332 |
| 20 | 30 | 200 | 50 | 10 | 8·6 | 0·334 |
| 25 | 35 | 200 | 50 | 10 | 8·7 | 0·327 |
| 30 | 40 | 200 | 50 | 10 | 8·5 | 0·311 |
| 35 | 45 | 200 | 50 | 10 | 8·6 | 0·308 |
| 40 | 50 | 200 | 50 | 10 | 8·7 | 0·307 |

## Ferroammoniumsulfat.

$Na_2S = {}^{1\cdot05}/_{10}$ normal. Gehalt = 0·411% FeO.

| Lösung | $Na_2S$ | ergänzt zu | vom Filtrate | $H_2SO_4$ | KOH | FeO |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *cm³* | | | | | | % |
| 10 | 20 | 200 | 50 | 15 | 12·5 | 0·395 |
| 15 | 30 | 200 | 50 | 10 | 6·7 | 0·438 |
| 20 | 40 | 250 | 50 | 10 | 6·25 | 0·418 |
| 25 | 50 | 200 | 50 | 10 | 4·2 | 0·421 |
| 30 | 60 | 200 | 50 | 10 | 3·3 | 0·434 |
| 35 | 70 | 250 | 50 | 10 | 3·4 | 0·416 |
| 40 | 80 | 500 | 50 | 10 | 6 | 0·395 |

## Ferrichlorid.

$Na_2S = {}^{1\cdot05}/_{10}$ normal. In Alkohol gelöst. Gehalt = 0·614% $Fe_2O_3$.

| Lösung | $Na_2S$ | ergänzt zu | vom Filtrate | $H_2SO_4$ | KOH | $Fe_2O_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *cm³* | | | | | | % |
| 10 | 25 | 200 | 50 | 10 | 9·5 | 0·645 |
| 15 | 40 | 200 | 50 | 10 | 8·7 | 0·653 |
| 20 | 50 | 200 | 50 | 10 | 8·5 | 0·619 |
| 25 | 70 | 200 | 50 | 10 | 7·5 | 0·676 |
| 30 | 80 | 200 | 50 | 10 | 7·6 | 0·663 |
| 35 | 90 | 200 | 50 | 25 | 21·9 | 0·624 |
| 40 | 100 | 200 | 50 | 25 | 22·6 | 0·635 |

**Kadmiumsulfat.**

$Na_2S$ = $^1/_{10}$ normal. Gehalt — 0·650% CdO.

| Lösung | $Na_2S$ | ergänzt zu | vom Filtrate | $H_2SO_4$ | KOH | CdO |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $cm^3$ | | | | | | % |
| 20 | 30 | 200 | 50 | 15 | 13 | 0·702 |
| 25 | 35 | 200 | 50 | 10 | 8 | 0·689 |
| 30 | 40 | 200 | 50 | 10 | 8 | 0·681 |
| 35 | 40 | 200 | 50 | 10 | 9 | 0·678 |
| 40 | 50 | 200 | 50 | 10 | 7·75 | 0·654 |

Diese Methode ist natürlich nur dann brauchbar, wenn die zu untersuchenden Salze neutral sind. Sind sie sauer, so muss die freie Säure vor dem Titriren entfernt werden. Die meisten Chloride verlieren ihre überschüssige Salzsäure, wenn sie auf dem Dampfbade eingedampft, mit Alkohol aufgenommen und dann wieder eingetrocknet werden. Solche Versuche wurden mit einer sauren Lösung von $^2/_{10}$ Äquivalent Kupfer, entsprechend 12·638 *g*, und $^2/_{10}$ Äquivalent Zink, entsprechend 12·976 *g*, in einem Liter angestellt. Die folgende Tabelle zeigt, dass dreimaliges Eindampfen mit 97%-igem Alkohol am günstigsten ist.

| Quantität der Lösung | Mit 50 $cm^3$ $C_2H_6O$ 97% eingedampft | Titrirt mit $^1/_{10}$ n. $Na_2S$ $cm^3$ | Auf Kupfer berechnet | |
|---|---|---|---|---|
| | | | Analyse | Wägung |
| 40 | 1mal | 167·2 | 1·0564 | 1·0110 |
| 40 | 2mal | 161·6 | 1·0209 | 1·0110 |
| 40 | 3mal | 160·6 | 1·0149 | 1·0110 |
| 40 | 4mal | 158·8 | 1·0033 | 1·0110 |

Nach dem vierten Eindampfen mit Alkohol löste sich der Rückstand nicht mehr klar auf. Das Verdunsten vollzieht sich sehr schnell, falls während desselben Luft auf die Oberfläche der Flüssigkeit geblasen wird.

Sulfate werden mit Barvumchlorid und Salzsäure vorher in säurehaltige Chloride umgewandelt, am besten in einem Masskolben, dann zur Marke aufgefüllt und ein abpipettirter aliquoter Theil wie oben beschrieben behandelt. So lieferte z.B. eine angesäuerte Kupfersulfatlösung von 0·396% CuO-Gehalt 0·413 und 0·406% CuO.

Nitrate müssen zweimal mit concentrirter Salzsäure eingedampft und darauf in der mitgetheilten Weise säurefrei gemacht werden, z. B. gab eine Kobaltnitratlösung bei der Elektrolyse 0·4376 *g* Co in 100 $cm^3$. Diese Lösung mit Salpetersäure angesäuert und wie oben gesagt behandelt, gab pro 20 $cm^3$

1) 0·0842 *g* oder 0·421% Co,
2) 0·0904 *g* oder 0·452% Co.

Diese Methode ist überall da mit Vortheil anwendbar, wo es sich darum handelt, ganze Reihen von Lösungen reiner Salze zu analysiren oder bei der Untersuchung von Lösungen der Alaune und von Mischkrystallen. Sie wird daher besonders von Werth sein für den en gros arbeitenden Techniker und nicht minder dem Physiker.

# rundzüge einer neuen Bestimmungsmethode der Kohlensäure in der Luft

(vorläufige Mittheilung)

von

Oberstabsarzt Prof. Dr. **Fl. Kratschmer**

und

Regimentsarzt Dr. **E. Wiener.**

Aus dem chemischen Laboratorium des k. u. k. Militär-Sanitäts-Comité.

Die hohe Empfindlichkeit des von Luck[1] empfohlenen Phenolphthaleïn als Indicator bei der Acidimetrie und Alkalimetrie unter gewissen Bedingungen ist bekannt.

Die Gegenwart kleinster Mengen von alkalischen Erden und fixen Alkalien bei Ausschluss von Ammoniak wird durch dieses Reagens mit einem jähen Übergange von farblos z purpurroth angezeigt.

Freie und sogenannte halbgebundene Kohlensäure wirk entfärbend.

Wir haben uns durch viele Versuche überzeugt, dass di Reaction bei den fixen Alkalihydraten und -Carbonaten, sc deren Gemischen genau quantitativ verläuft.

Wir haben diese Beobachtungen bis zur Darstellung Methode verfolgt, den Kohlensäuregehalt der Luft quantitativ zu bestimmen.

Es wurden Lösungen von Natriumcarbonat einerse von Schwefelsäure anderseits bereitet, welche pro Kub meter genau 1 *mg* Kohlensäure entsprachen.

---

[1] Fresenius, Zeitschr. für analyt. Chemie, 1887, S. 332.

Bei der Titrirung der Natriumcarbonatlösung unter Verwendung des Phenolphthaleïn als Indicator mit der zugehörigen Schwefelsäure wird bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Entfärbung genau die halbe, beim anhaltenden Kochen genau die ganze Portion der Schwefelsäure aufgebraucht.

Die Reaction erfolgt demnach auch in so verdünnten Lösungen zuerst nach der Gleichung

$$2\,CO_3Na_2 + H_2SO_4 = 2\,CO_3NaH + Na_2SO_4,$$

wobei die jetzt halb gebundene Kohlensäure entfärbend wirkt: sodann beim anhaltenden Kochen nach der Gleichung

$$2\,CO_3NaH + H_2SO_4 = 2\,CO_2 + H_2O + Na_2SO_4,$$

wobei nunmehr die Spur überschüssiger Schwefelsäure die Entfärbung herbeiführt.

Bei der Titrirung von Gemischen aus Natriumhydrat und -Carbonat von hier in Betracht kommenden Concentrationen mittelst entsprechend verdünnter Schwefelsäure besteht der gleiche Verlauf und die gleiche Empfindlichkeit der Reaction.

Jede auf gewöhnlichem Wege erzeugte Natronlauge enthält eine gewisse Menge von Natriumcarbonat. Das Mengenverhältniss beider lässt sich mittelst des Phenolphthaleïn als Indicator genauestens feststellen.

Wird eine solche Natronlauge zur Absorption von Kohlensäure verwendet, so muss die Differenz zwischen dem Verbrauche an Schwefelsäure zur Titrirung bei gewöhnlicher Temperatur vor und nach der Kohlensäureabsorption genau der Hälfte der absorbirten Kohlensäure entsprechen.

Daraus folgt, dass Lösungen von Kalium- oder Natriumhydrat von der früher angegebenen Concentration auch bei einem geringen Gehalte an bereits vorgebildetem Carbonat zur genauen Ermittlung der Kohlensäure verwendbar sein müssen, wenn die einzige Bedingung erfüllt wird, dass sie aus dem bei dem Versuche gebotenen Luftquantum die Kohlensäure vollständig aufnehmen.

Dieser Bedingung wird, wie wir uns überzeugt haben, genügt, wenn entsprechende Mengen der obigen Alkalihydratlösung in der verschlossenen Flasche, worin sich die auf den

Kohlensäuregehalt zu untersuchende Luft befindet, etwa eine halbe Stunde anhaltend herumgetrieben werden.

Behufs directer Erprobung des Verfahrens wurden in eine mit kohlensäurefreier Luft gefüllte Flasche von farblosem Glase unter den entsprechenden Cautelen 100—200 $cm^3$ der Alkalihydratlösung, sodann verschlossene, genau calibrirte Glasgefässchen, welche mit reiner Kohlensäure beschickt waren, eingetragen Beim Schütteln der Flasche zersplitterte das Glasröhrchen und dessen Inhalt wurde von der Alkalihydratlösung aufgenommen.

Gleiche Quantitäten der Alkalihydratlösung wurden in toto vor und nach der Absorption der Kohlensäure mit Schwefelsäure, von welcher 1 $cm^3$ 1 *mg* Kohlensäure entsprach, titrirt.

Die jeweilig verwendeten Volumina der Kohlensäure sind mit Berücksichtigung der Temperatur und des Barometerstandes in Gewichtsgrössen umgerechnet.

Die Ergebnisse dieser Prüfung erscheinen befriedigend, wie einige Beispiele lehren.

| Kohlensäure | |
|---|---|
| eingetragene | gefundene |
| 16·09 *mg* | 16·00 *mg* |
| 11·17 | 11·05 |
| 16·18 | 16·08 |
| 15·60 | 15·43 |
| 44·47 | 45·40 |

Darnach gestaltet sich das Verfahren für die Kohlensäurebestimmung in der Luft folgendermassen:

Eine genau calibrirte Flasche aus farblosem Glase wird mit der Luft, deren Kohlensäuregehalt zu ermitteln ist, in bekannter Weise beschickt.

In diese Flasche werden 100—200 $cm^3$ der Alkalihydratlösung, deren Verhältniss zu einer Schwefelsäure, von welcher 1 $cm^3$ genau 1 *mg* Kohlensäure entspricht, unmittelbar vor dem Versuche festgestellt ist, eingetragen. Es ist zweckmässig, in die Flasche auch Glasperlen oder Glasscherben einzubringen; die Absorption der Kohlensäure beim Schütteln der ver-

schlossenen Flasche wird durch die grosse Vertheilung der Alkalihydratlösung mittelst der Glassplitter erheblich gefördert.

Nach etwa halbstündigem Schütteln wird die Flasche gelüftet und, nachdem einige Tropfen der Phenolphthaleïnlösung eingebracht sind, möglichst rasch mit der Schwefelsäure bis zur Entfärbung titrirt.

Betrug die Menge der bis zur Endreaction erforderlichen Schwefelsäure auf das gleiche Quantum der Alkalihydratlösung vor der Kohlensäureabsorption *a*, nach derselben *b*, so ist $(a-b) \times 2$ gleich der Menge der in der Flaschenluft enthaltenen Kohlensäure in Milligrammen.

Blochmann[1] und Ballo[2] haben die Verwendung des Phenolphthaleïn als Indicator zu einer annäherungsweisen Bestimmung der Kohlensäure in der Luft zum Gegenstande von Untersuchungen gemacht, jedoch in anderer Weise, als es hier dargestellt ist.

---

1 Ber. der deutsch. chem. Ges., 1884, S. 1017, und Fresenius, Zeitschr. für analyt. Chem., 1884, S. 333.

2 Ber. der deutsch. chem. Ges. 1884, S. 1097.

# Über die Constitution der Verbindungen von Chinaalkaloiden mit Äthyljodid

von

**Zd. H. Skraup,**

c. M. k. Akad.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit F. v. Konek neue Verbindungen von Äthyljodid mit den wichtigeren China-alkaloiden beschrieben. In der Erwartung, dass diese durch Oxydationsprocesse derart verändert werden, dass der Pyridinring der sogenannten ersten Hälfte gesprengt wird, habe ich speciell das Cinchoninjodäthyl der Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel unterworfen. Die hierbei erhaltenen Producte sind in Folge geringer Krystallisationsfähigkeit meist nicht genauer zu bestimmen gewesen, der Verlauf der Processe macht es aber doch wahrscheinlich, dass die Erwartung, von der ich ausging, nicht zutrifft. Einmal ist es auffällig, dass bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumpermanganat die Oxydation von dem Momente an sich verlangsamt, in welcher die für die Entstehung eines dem Cinchotenin analogen Körpers nothwendige Menge von Sauerstoff verbraucht ist, das anderemal enthält das einzige krystallinische Product, das nach energischer Oxydation mit Kaliumpermanganat in erheblicherer Menge zu fassen war, ganz bestimmt Äthyl an Chinolinstickstoff gebunden.

Es wurde in folgender Weise gewonnen.

Cinchoninjodäthyl in Form des jodwasserstoffsauren Salzes, wie es bei der Einwirkung von Jodäthyl auf sogenanntes

neutrales jodwasserstoffsaures Cinchonin entsteht, wurde in Wasser gelöst und mit der zwei Molekülen entsprechenden Menge Silbernitrat entjodet, das Filtrat von Jodsilber dann anfänglich unter Zusatz von Eis, später bei gewöhnlicher Temperatur mit Kaliumpermanganat vermischt, so dass auf vier Theile des Cinchoninjodäthyls etwa acht Theile festes Permanganat kommen. Die Entfärbung der tropfenweise zugesetzten Chamäleonlösung trat etwa bis zur Hälfte sehr rasch, später sehr langsam ein; der Zusatz erfolgte derart, dass die Lösung immer nur kleine Mengen unveränderten Oxydationsmittels enthielt.

Die vom Braunstein abfiltrirte Lösung wurde nacheinander mit Bleiessig, Quecksilberchlorid und Jodcadmium ausgefällt. Die ersten zwei Niederschläge, mit Schwefelwasserstoff zerlegt, liefern nicht oder nur spärlich krystallisirende Substanzen. Hingegen liess sich der mit Jodcadmium entstandene reichliche Niederschlag durch systematisches Auskochen mit Wasser, verdünntem und starkem Weingeist auf krystallisirte Antheile verarbeiten, die systematisch umkrystallisirt zwei verschiedene Jodide lieferten, eines aber in so kleiner Menge, dass es nicht weiter untersucht werden konnte.

Das vorwiegende ist in Wasser in der Kälte sehr schwer, ziemlich leicht in der Hitze löslich, ähnlich in Alkohol, der es aber reichlicher aufnimmt. Trotzdem ist die Trennung von verunreinigenden anderen Jodiden mittelst Alkohol räthlicher.

Die aus Wasser krystallisirende Substanz bildet schöne zugespitzte Prismen von der Farbe des Chromtrioxyds, die aus Alkohol anschiessende ist mehr ins Gelbe spielend und körniger geformt. Die erste schmilzt gegen 200, die zweite bei 207—208°, beide unter Zersetzung.

Die aus Wasser krystallisirte enthält Krystallwasser, das im Vacuum sehr langsam, bei 100—110° aber ziemlich leicht entweicht, wenn die Substanz sehr fein zerrieben ist.

1. 0·2594 *g* lufttrocken verloren 0·0150 *g*.
2. 0·9669 *g* lufttrocken verloren 0·0516 *g*.
3. 0·2454 *g* Trockensubstanz gaben 0·1758 AgJ.
4. 0·2843 *g* Trockensubstanz gaben 0·4567 *g* $CO_2$ und 0·0965 *g* $H_2O$.
5. 0·2393 *g* Trockensubstanz gaben 0·3839 *g* $CO_2$ und 0·0774 *g* $H_2O$.

| | Berechnet für $C_{12}H_{12}NO_2J$ | Gefunden | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| C.......... | 43·77 | — | — | — | 43·81 | 43·75 |
| H.......... | 3·64 | — | — | — | 3·77 | 3·59 |
| J.......... | 38·56 | — | — | 38·70 | — | — |
| 1 Mol. $H_2O$ | 5·18 | 5·78 | 5·33 | — | — | — |

Es wurde auch noch die lufttrockene Substanz analysirt:

0·1989 *g* gaben 0·3033 $CO_2$ und 0·0709 $H_2O$.
0·2325 *g* gagen 0·1562 *g* AgJ.

| | Berechnet für $C_{12}H_{12}NO_2J+H_2O$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C.......... | 41·49 | 41·58 |
| H.......... | 3·47 | 3·50 |
| J.......... | 36·59 | 36·29 |

Durch Umsetzung mit Chlorsilber und Eindampfen des jodfreien Filtrates liess sich ein aus Wasser in farblosen Prismen krystallisirendes Chlorid gewinnen, das bei 229° schmilzt.

Für sich oder mit Kalk erhitzt riecht das Jodid deutlich nach Chinolin, es war daher das Wahrscheinlichste, dass es das Additionsproduct von Jodäthyl und Cinchoninsäure ist, dem die ermittelte Formel $C_{12}H_{12}NO_2J$ zukommt.

In der That liess sich durch mehrstündiges Erhitzen von Cinchoninsäure mit Jodäthyl im geschlossenen Rohre in sehr guter Ausbeute dasselbe Jodid gewinnen, welches auch in ein Chlorid vom Schmelzpunkt 229 überging.

Die synthetische Substanz wurde überdies noch analysirt

0·2728 *g* verloren 0·0152 *g* $H_2O$.
0·2800 *g* gaben 0·1904 *g* AgJ.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| $H_2O$.......... | 5·18 | 5·56 |
| J.......... | 36·59 | 36·74 |

Mit dem Ergebniss, dass die additionelle Verbindung von Cinchonin und Jodäthyl, wie sie nach dem von **Konek** und mir beschriebenen Verfahren entsteht, bei der Oxydation in

ganz beträchtlichen Mengen (etwa 8 *g* Substanz aus 50) Jodäthylcinchoninsäure liefert, ist nun ganz ausser allem Zweifel gestellt, dass die jodwasserstoffsauren Salze der Chinaalkaloide Alkylhalogene am Chinolinring anlagern, und die unverbundenen Alkaloide bei der Einwirkung von Alkylhalogenen diese mit dem Stickstoff der »zweiten Hälfte« binden.

Damit sind die Schlüsse, die Konek und ich gezogen haben, bestätigt.

---

# Über die Einwirkung von Jodmethyl auf Resacetophenonkalium

von

**Georg Gregor.**

Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium des Prof. R. Přibram in Czernowitz.

Vor Kurzem berichtete A. Wechsler[1] über das Diäthylresacetophenon, welchen Körper er bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Resacetophenonkalium in alkoholischer Lösung erhielt. Wechsler begnügte sich mit der Isolirung dieses als Hauptproduct entstandenen Körpers, weil es sich ihm um Beantwortung ganz anderer Fragen handelte und stellte fest, dass die beiden Äthylgruppen als Äthoxylgruppen in das Resacetophenon eingetreten sind.

Mir schien es wünschenswerth, zu constatiren, ob nicht bei der erwähnten Reaction auch andere Substanzen sich gebildet haben, und zwar insbesondere solche, bei welchen eine oder mehrere Äthylgruppen direct an den Kohlenstoff des Benzolringes angelagert wurden. Auf Grund der bekannten umfassenden Arbeiten von Herzig und Zeisel[2] über die Alkylirung der Phenole war die Möglichkeit zur Entstehung von derartigen Substanzen nicht ausgeschlossen.

Ich habe desshalb den von Wechsler angeführten Versuch wiederholt und hiebei insbesondere auf die Nebenproducte der Reaction Rücksicht genommen. Es gelang mir neben dem Di-

---

[1] Monatshefte für Chemie, Jahrg. 1894.

[2] Monatshefte für Chemie, Jahrg. 1888, 1889, 1890.

äthylproduct,[1] welches in Wasser und Kalilauge unlöslich ist, geringe Mengen eines in Kali löslichen Körpers zu isoliren; dieses Product erwies sich nach den vorgenommenen, im Nachstehenden angeführten Analysen unzweideutig als Monoäthylresacetophenon. Es ergibt sich mithin, dass ein Eintritt des Alkyls in den Benzolkern bei dieser Reaction überhaupt nicht stattfindet.

Bei der Reaction mit Jodmethyl ergab sich, dass auch hier nicht mehr als zwei Alkylgruppen in das Resacetophenon eingetreten waren. Im Gegentheile zu der Reaction mit Jodäthyl konnte ich jedoch die Bildung eines Dimethylresacetophenons constatiren, welches eine Methylgruppe direct an den Benzolring angelagert enthält, mithin als ein Derivat des secundärtertiären Resorcins gelten muss; daneben waren auch die beiden Analoga des Äthylirungsprocesses nachweisbar.

### Resacetophenonmonoäthyläther.

Das durch Einwirkung des Resacetophenonkaliums und Jodäthyls gewonnene Reactionsproduct wurde nach Abdestillirung des Alkohols mit Wasser und Äther behandelt. Dem ätherischen Auszuge konnte nun mittelst Kalilauge der Resacetophenonmonoäthyläther entzogen werden. In die alkalische Lösung desselben wurde Kohlensäure bis zum Eintritt neutraler Reaction eingeleitet und hierauf mit Äther extrahirt. Nach dem Abdunsten des Äthers erstarrte der Rückstand zu einer krystallinischen Masse. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol wurde die Substanz in langen, farblosen Nadeln rein erhalten. Dieselbe schmilzt bei 48° C.; die wässerige Ausschüttlung färbt sich mit Eisenchlorid rothbraun mit einem Stich ins Violette.

Die Analyse ergab:

I. 0·2473 *g* Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0·1482 *g* Wasser und 0·6025 *g* Kohlensäure.

---

[1] Der Schmelzpunkt des Diäthylproductes ist infolge eines unliebsamen Druckfehlers in der früher erwähnten Abhandlung A. Wechsler's nicht richtig angegeben. Derselbe liegt bei 70° und nicht bei 78°.

II. 0·2165 *g* Substanz gaben im Zeisel'schen Apparate 0·284 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen

| | Gefunden I. | Gefunden II. | Berechnet für $C_8H_7O_2—OC_2H_5$ |
|---|---|---|---|
| C........ | 66·43 | — | 66·66 |
| H........ | 6·65 | — | 6·66 |
| $OC_2H_5$.... | — | 25·11 | 25·0 |

**Einwirkung von Jodmethyl auf Resacetophenonkalium.**

80 *g* reines Resacetophenon und 100 *g* Ätzkali wurden in circa 1 *l* Methylalkohol gelöst und langsam 250 *g* Jodmethyl eintropfen gelassen. Die Reaction wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade unter Anwendung eines Rückflusskühlers begünstigt. Diese Zahlen entsprechen beiläufig dem Verhältniss von 1 Moleküle Resacetophenon zu 6 Molekülen Jodmethyl und 6 Molekülen Kali.

Das Erwärmen wurde bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction fortgesetzt; dazu waren drei bis vier Stunden nothwendig. Hierauf wurden wieder 100 *g* Ätzkali in der Reactionsflüssigkeit gelöst und 250 *g* Jodmethyl in der erwähnten Art zugefügt und neuerdings bis zur neutralen Reaction gekocht. Nach möglichst vollständigem Abdestilliren des Methylalkohols wurde der Rückstand in Wasser aufgenommen. Beim Hinzufügen des Wassers schied sich an der Oberfläche eine braungefärbte Substanz ab.

Das mit Wasser versetzte Reactionsproduct wurde mit Äther extrahirt, wobei die erwähnte, auf dem Wasser schwimmende Substanz in Äther aufgenommen wurde. Der Äther wurde hierauf einigemale mit verdünnter Kalilauge gewaschen, bis sich die letztere nicht mehr färbte. Durch dieses Waschen wurden dem Äther phenolartige Körper entzogen.

Die Menge der in die alkalische Flüssigkeit übergegangenen Antheile war geringer, als jene der in Kalilauge unlöslichen.

I. Die in Kali unlöslichen Methylproducte.

Der ätherische Auszug hinterliess nach Entfernung des Äthers eine braungefärbte, aromatisch riechende Flüssigkeit, die später krystallinisch erstarrte. Diese krystallinische Masse wurde in Alkohol gelöst und mit viel Wasser versetzt. Dabei schieden sich gelbe Flocken ab, die in der wässerigen, stark milchig getrübten Flüssigkeit suspendirt blieben, während am Boden sich ein gelbbrauner, ziemlich dickflüssiger, ölartiger Körper absetzte. Nach Abtrennung dieses schweren Öles filtrirte ich die wässerige Partie, sammelte die gelbe, flockige Substanz auf einem Filter, löste nochmals in Alkohol und fällte neuerdings mit Wasser. Dieser Vorgang wurde so lange wiederholt, bis die Substanz sich in ganz weissen, seidig glänzenden Flocken abschied.

Die oben erwähnte milchige Flüssigkeit wurde mit Äther ausgeschüttelt und der Äther abdestillirt.

Nach dem Abdestilliren hinterblieb eine dunkelbraune, aromatisch riechende, ölige Flüssigkeit, welche mit dem obenerwähnten Öle vermischt wurde. Dieses Öl erstarrt bei einer Temperatur unter 0° C. grösstentheils zu einer krystallinischen Masse und liess sich nach dem Absaugen auf einer Thonplatte völlig trocken gewinnen, wobei es geruchlos wurde. Die Thonplatte nahm dabei ganz kleine Mengen bei dieser Temperatur nicht erstarrender Flüssigkeit auf, welcher eben der aromatische Geruch zukommt. Die Menge dieses Öles war leider so gering, dass ich von einer näheren Untersuchung desselben absehen musste. Die abgesaugte Substanz, aus Alkohol umkrystallirt, stellte sich in feinen Schuppen dar. Eine nach dem Austrocknen über Schwefelsäure vorgenommene Schmelzpunktbestimmung gab kein scharfes Resultat. Der Schmelzpunkt schwankte zwischen 28—50° C. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gelang es jedoch, die Substanz weiterhin zu reinigen. Die Bestimmung des Schmelzpunktes führte zu den Zahlen 29° bis 32° C.

Während die Elementaranalyse dieses Körpers ziemlich gut auf ein Dimethylresacetophenon passte, zeigte die Methoxylbestimmung nach Zeisel, dass noch immer kein einheitlicher

Körper vorlag. Bei den Analysen ergab diese Substanz folgende Zahlen:

I. 0·2572 *g* Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0·1558 *g* Wasser und 0·6247 *g* Kohlensäure.

II. 0·281 *g* Substanz lieferten bei der Methoxylbestimmung im Zeisel'schen Apparate 0·663 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen

| | Gefunden | | Berechnet für $C_8H_6O(OCH_3)_2$ |
|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | |
| C........ | 66·25 | — | 66·66 |
| H........ | 6·72 | — | 6·66 |
| $OCH_3$.... | — | 31·12 | 34·44 |

Da ich von dieser Substanz nur circa 2 *g* als Rohproduct erhielt und diese Menge sich bei der wiederholten Umkrystallisation erheblich verminderte, so kann ich ein definitives Urtheil über die Natur dieses Körpers nicht fällen, immerhin glaube ich annehmen zu dürfen, dass es sich hier wesentlich um die Verbindung Resacetophenondimethyläther handelt. Die wässerige Ausschüttlung der Substanz zeigt keine Färbung mit Eisenchlorid.

Die durch Ausfällen der alkoholischen Lösung des Reactionsproductes mit Wasser gewonnene Substanz habe ich durch wiederholtes Ausfällen der alkoholischen Lösung mit Wasser gereinigt; dabei wird dieselbe in Form weisser seidenglänzender Flocken erhalten, die bei 83° C. schmelzen und sich in Alkohol, Äther, Petroläther leicht auflösen. Die wässerige Ausschüttlung derselben wird durch Eisenchlorid schwach rosa gefärbt, später geht diese Färbung in violett über.

Die Analysen lieferten folgende Daten:

I. 0·1738 *g* Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0·1041 *g* Wasser und 0·4198 *g* Kohlensäure.

II. 0·2909 *g* Substanz gaben 0·1718 *g* Wasser und 0·6999 *g* Kohlensäure.

III. 0·2277 *g* Substanz gaben 0·1376 *g* Wasser und 0·5495 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen

| | Gefunden | | |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. |
| C | 65·88 | 65·62 | 65·83 |
| H | 6·65 | 6·56 | 6·71 |

| | Berechnet für | |
|---|---|---|
| | $C_8H_6O_3(CH_3)_2$ | $C_8H_7O_3-CH_3$ |
| C | 66·66 | 65·06 |
| H | 6·66 | 6·02 |

Es liegen sämmtliche gefundenen Werthe zwischen jenen Procentgehaltzahlen, welche die Theorie für ein Di- und ein Monomethylresacetophenon fordert, es dürfte also die Substanz trotz des scharfen Schmelzpunktes ein sehr inniges Gemisch beider Körper sein.

Da durch das wiederholte Fällen der alkoholischen Lösung sich weder die Zusammensetzung, noch der Schmelzpunkt änderte, versuchte ich die weitere Trennung durch Umkrystallisiren aus anderen Lösungsmitteln; hiezu eignete sich am besten der Petroleumäther. Die Substanz löst sich in demselben beim Erhitzen ziemlich leicht auf und scheidet sich beim Erkalten in zwei verschiedenen Krystallformen ab, nämlich in farblosen Blättchen und in sternförmig angelegten, nadelförmigen, weissen Kryställchen. Die letzteren waren in viel geringerer Menge vorhanden, konnten leicht entfernt und so eine Substanz erhalten werden, die den Schmelzpunkt 80—81° C. zeigte und sich mit verdünnter Eisenchloridlösung anfänglich nicht, später rosa, endlich rothviolett färbte.

Die Analyse dieser Substanz ergab:

I. 0·2229 *g* Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0·1345 *g* Wasser und 0·5446 *g* Kohlensäure.

II. 0·2666 *g* Substanz gaben im Zeisel'schen Apparate 0·3467 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen

| | Gefunden I | Gefunden II | Berechnet für $C_8H_6O_2(CH_3)(OCH_3)$ |
|---|---|---|---|
| C ........ | 66·63 | — | 66·66 |
| H ........ | 6·70 | — | 6·66 |
| $OCH_3$ .... | — | 17·14 | 17·22 |

Durch diese Analysen ist sichergestellt, dass die Substanz ein Dimethylresacetophenon ist, in welchem eine Methylgruppe direct an den Benzolring gelagert ist, während die andere in Form von Methoxyl vorhanden ist.

Nach den Erfahrungen von Herzig und Zeisel gelegentlich ihrer Versuche über die Alkylirung des Resorcins, wobei sie bei der Interpretirung des Vorganges der Reaction zu der Annahme einer secundär-tertiären Form gelangten, konnte ich mir von vornherein von der Einwirkung mit Phenylhydrazin oder Hydroxylamin behufs Nachweisung des Ketoncharakters nicht viel versprechen. Wenn auch die vorliegende Substanz höchstwahrscheinlich mit Hydroxylamin reagirt und ein fassbares Product ergeben hätte, und zwar wegen der im Resacetophenon als Ketongruppe enthaltenen Acetylrestes, so würde das doch noch kein genügender Beweis für das Vorhandensein einer Ketongruppe innerhalb des Benzolringes gewesen sein.

Ich versuchte desshalb durch Oxydation zu einer Aufklärung über die Constitution zu gelangen.

Zu der in Wasser suspendirten, eben beschriebenen Substanz wurde unter öfterem Umschütteln eine alkalische Kaliumpermanganatlösung hinzugefügt. Den angewendeten Gewichtsmengen wurde das Verhältniss von 1 Mol. Substanz zu 2 Mol. Permanganat und 2 Mol. Ätzkali zu Grunde gelegt. Die violette Farbe geht alsbald in grün über und es tritt erst nach einigen Stunden Entfärbung ein. Nach dem Abfiltriren des gebildeten Braunsteins liess sich der alkalischen Lösung mittelst Äther ein grosser Theil der angewendeten unzersetzten Substanz entziehen.

Behufs Nachweisung etwa entstandener saurer Producte wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther

extrahirt. Der Ätherrückstand war aber so gering, dass von weiteren Versuchen Abstand genommen werden musste. Auch wenn ich auf 1 Mol. Substanz 4 Mol. Permanganat und 4 Mol. Kali einwirken liess, konnte ich keine nennenswerthe Ausbeute an sauren Producten erzielen.

## II. Die in Kali löslichen Producte.

Die Kalilauge, mit welcher, wie schon oben erwähnt, der ätherische Auszug des Reactionsproductes gewaschen wurde, färbte sich dunkelrothbraun. Nach Abhebung der ätherischen Schichte wurde in die wässerige Lösung Kohlensäure bis zum Eintritt der neutralen Reaction eingeleitet; dabei schied sich am Boden des Gefässes ein Öl ab, welches ich abermals mit Äther extrahirte. Nach Abdestillirung des letzteren hinterblieb ein rothbrauner, flüssiger Körper, der nach vollständigem Abdunsten allmälig krystallinisch erstarrte. Beim Umkrystallisiren des letzteren aus Alkohol schieden sich Krystalle von zwei verschiedenen Formen ab. Da die Vermuthung vorlag, dass der eine von den beiden Körpern Resacetophenon sein könnte, so wurde die krystallinische Masse mit heissem Wasser wiederholt behandelt, wobei etwa vorhandenes Resacetophenon in Lösung gehen musste; der grösste Theil derselben gelangte dabei zum Schmelzen und es ging nur eine geringe Menge in Lösung.

Aus den Waschwässern schieden sich nach entsprechendem Einengen Krystalle vom Habitus des Resacetophenons ab und konnten als solches durch die charakteristische Eisenreaction und den Schmelzpunkt weiterhin identificirt werden.

Das zurückgebliebene Öl wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt; die völlig farblosen Krystalle schmelzen bei 49° C. und färben sich auf Zusatz von Eisenchloridlösung dunkelrothbraun.

Die Analyse ergab:

I. 0·2322 *g* Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0·1251 *g* Wasser und 0·5518 *g* Kohlensäure.

II. 0·2515 *g* Substanz gaben im Zeisel'schen Apparate 0·36 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_8H_7O_2-OCH_3$ |
| --- | --- | --- | --- |
| | I. | II. | |
| C ........ | 64·81 | — | 65·06 |
| H ........ | 5·98 | — | 6·02 |
| $OCH_3$ .... | — | 18·87 | 18·67 |

Mithin ist der analysirte Körper ein Resacetophenon-monoäthyläther.

Aus den vorstehenden Versuchen geht mithin hervor, dass im Gegensatze zu der Einwirkung von Jodäthyl auf Resorcinkalium, wobei Herzig und Zeisel sogar den Eintritt von vier Alkylgruppen beobachten konnten, nicht mehr als zwei Alkyle zur Reaction gelangen. Es mag diese Erscheinung darin ihre Begründung haben, dass der Eintritt der Acetylgruppe in den Benzolring hindernd auf die weitere Substitution der Wasserstoffatome durch Alkyle einwirkt.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

# Über das Verhalten von Hydrojodcinchonin zu Wasser

von

Dr. **G. Pum.**

(Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.)

Über die Spaltung des Trihydrojodcinchonins wurden seinerzeit von mir[1] Versuche angegeben, welche ergaben, dass dasselbe mit 10% alkoholischer Kalilauge gespalten Cinchonin und Isocinchonin, mit Silbernitrat in alkoholischer Lösung gespalten aber β-Cinchonin und Isocinchonin liefert. Lippmann und Fleissner[2] haben später die Spaltung des Trihydrojodcinchonins durch Erhitzen desselben mit der zehnfachen Menge Wasser auf 150—160° im geschlossenen Rohre ausgeführt und als Spaltungsproducte neben Cinchonin und Isocinchonin eine neue isomere Base, das Pseudocinchonin, erhalten. Es schien nun interessant zu erfahren, ob das Trihydrojodcinchonin auch bei gewöhnlichem Druck mit Wasser vollständig gespalten wird, und ob es dieselben Producte lieferte wie bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Drucke. Mehrere Vorversuche ergaben, dass das Trihydrojodcinchonin durch längeres Kochen mit ziemlich viel Wasser vollständig gespalten wird, da diese Lösung, mit Ammoniak ausgefällt, nach dem Auswaschen des Niederschlages absolut jodfreie Basen ergab. Nach mehreren weiters ausgeführten Vorversuchen, um die günstigste Menge von $H_2O$ festzustellen, als auch um das die

[1] Monatshefte für Chemie, Juli 1892.

[2] Monatshefte für Chemie, Juni 1893.

Spaltung verzögernde Freiwerden von Jodwasserstoff zu verhindern, wurde folgendes, als für die vollständige Spaltung günstigste Verfahren eingeschlagen:

65 *g* Trihydrojodcinchonin, aus reinem, aus Bisulfat dargestelltem Cinchonin erhalten, wurde mit 2600 *g* Wasser drei Stunden auf dem Rückflusskühler gekocht. Dann wurden im Verlauf einer halben Stunde 85 $cm^3$ Kalilauge (1 $cm^3 = 0\cdot06496$ KOH) und im Verlaufe von zwei Stunden weitere 84 $cm^3$ der Kalilauge von oben erwähnter Concentration sehr langsam tropfenweise unter fortwährendem Kochen zufliessen gelassen und dann noch eine Stunde gekocht. Nachdem eine abfiltrirte Probe, mit $NH_3$ ausgefällt, einen Niederschlag ergab, welcher ausgewaschen keine Jodreaction zeigte, wurde die ganze Lösung filtrirt, mit Ammoniak vollständig ausgefällt und der Niederschlag abgesaugt und mit Wasser so lange gewaschen, bis die Jodreaction des Waschwassers verschwunden war. Auch eine Probe der gewaschenen Basen zeigte, nochmals geprüft, keine Reaction auf Jod. Die roh gewogenen Basen hatten das Gewicht von 25 *g*. Dieselben wurden direct mit verdünnter titrirter Schwefelsäure vorsichtig neutralisirt und die Lösung des neutralen Sulfats zur Krystallisation eingedampft. Die erstabgeschiedenen Krystalle zeigen eine Masse verfilzter Nadeln.

Eine Probe dieser Krystalle, mit Ammoniak ausgefällt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen, aus 50% Weingeist umkrystallisirt, lieferte Krystalle der Base, die den Schmelzpunkt 240—242° zeigten. Hierauf wurde das erstabgeschiedene Sulfat achtmal umkrystallisirt. Nach jedem Umkrystallisiren zerlegte ich einen kleinen Theil des Sulfats mit Ammoniak, krystallisirte die ausgefällte Base aus 50% Alkohol und bestimmte den Schmelzpunkt. Derselbe stieg von 240—242° bei jedem Umkrystallisiren langsam an, bis derselbe bei der aus dem achtmal umkrystallisirten Sulfat erhaltenen Base das Maximum von 250—251° erreichte.

Das nochmals umkrystallisirte Sulfat lieferte eine Base, die denselben Schmelzpunkt zeigte. Durch Eindampfen der Mutterlaugen des ersten Sulfates wurden noch zwei Krystallisationen erhalten, welche, wie oben erwähnt, fractionirt, krystal-

lisirt, weitere Mengen des reinen Sulfates lieferten, dessen Base den Schmelzpunkt 250—251° zeigte. Die Krystalle des Sulfates verändern sich im Aussehen beim Umkrystallisiren. Zuerst eine Masse verfilzter Nadeln, bilden sie später krystallinische Krusten, und achtmal umkrystallisirt einzelne dicke Krystalle. Da der Schmelzpunkt der freien Base nahe dem des Cinchonins liegt, so wurde, um die erstere mit letzterer zu identificiren, sowohl die Elementaranalyse der freien Base, als auch die Schwefelsäure- und Wasserbestimmung des neutralen Sulfates und dessen Löslichkeitsbestimmung ausgeführt.

0·262 *g* Base gaben 0·18 *g* $H_2O$ und 0·747 $CO_2$.

| | Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C .......... | 77·55 | 77·74 |
| H .......... | 7·48 | 7·63 |

0·343 *g* des neutralen Sulfats verloren bei 110° 0·0185 $H_2O$.
0·340 *g* des neutralen Sulfats gaben 0·108 $BaSO_4$.

| | Berechnet für $(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2SO_4+2H_2O$ | Gefunden |
|---|---|---|
| $H_2O$ ........ | 4·98 | 5·39 |
| $SO_3$ ........ | 11·08 | 10·88 |

0·5 *g* des feingepulverten Sulfates wurden mit 30 $cm^3$ Wasser 36 Stunden bei einer Temperatur von 20° unter häufigem Umschütteln stehen gelassen, dann durch ein trockenes Filter filtrirt. 20 $cm^3$ dieser Lösung wurden eingedampft und bei 120° bis zum constanten Gewicht erhitzt.

20 $cm^3$ der Sulfatlösung gaben 0·284 *g* Rückstand.

Es stimmt sowohl der Schmelzpunkt der Base, die Zusammensetzung und Löslichkeit des Sulfates mit dem vom Cinchonin fast nahezu überein. Die Bestimmung des Drehungsvermögens lieferte folgende Resultate:

0·4715 *g* Base wurde fein gepulvert in absolutem Alkohol gelöst und das Volum des letzteren auf 100 $cm^3$ gebracht. Das mit Piknometer bestimmte specifische Gewicht der Lösung ergab 0·7946. Die Substanz dreht rechts und zeigt, in 200 *mm*

im Apparat von Lippich geprüft, eine Ablenkung von 2·1305°, während ich seinerzeit für reines Cinchonin 2·102° gefunden habe.

Die Mutterlauge des beschriebenen Sulfates liefert durch weiteres Eindampfen keine Krystalle, wohl aber lässt sich aus derselben durch etwas überschüssig zugesetztes Seignettesalz ein krystallinisches braunes Tartrat ausfällen, welches man durch Lösen in Wasser, Entfärben mit Thierkohle und mehrmaliges Umkrystallisiren in farblosen nadelförmigen Krystallen erhalten kann.

Die aus dem Tartrat mit Ammoniak ausgefällte, aus 50% Alkohol umkrystallisirte Base zeigt den Schmelzpunkt bei 240 bis 241°. Das sämmtliche so erhaltene Tartrat wurde mit Ammoniak zersetzt, die ausgeschiedene Base gewaschen und mit titrirter Schwefelsäure in das neutrale Sulfat verwandelt, und dasselbe unter denselben Umständen wie das ersterhaltene Sulfat achtmal umkrystallisirt.

Auch hier steigt der Schmelzpunkt constant, und die Base aus dem achtmal umkrystallisirten Sulfat schmilzt bei 251 bis 252°. Eine ausgeführte Löslichkeitsbestimmung ergab:

20 *cm*³ der bei 20° gesättigten Sulfatlösung gaben 0·2835 *g* Rückstand.

Es erweist sich also auch die auf diese Weise gewonnene Base, als auch deren Sulfat mit dem Cinchonin identisch. Sowohl aus der Mutterlauge, aus welchem das Tartrat ausgefällt wurde, als auch die Mutterlaugen des Tartrats selbst geben noch mit Ammoniak Niederschläge, die im ersten Falle in kaltem Äther vollständig, im zweiten Falle zum grossen Theile löslich sind, und daher ganz oder zum grossen Theile aus Isocinchonin bestehen. Der ätherunlösliche Theil lieferte, mit titrirter Schwefelsäure genau neutralisirt, ein in Nadeln krystallisirendes Sulfat.

Die daraus dargestellte, aus 50% Alkohol umkrystallisirte Base zeigte den Schmelzpunkt 239—240°. Durch viermaliges Umkrystallisiren des Sulfates stieg der Schmelzpunkt der Base auf 243—244°. Wegen Substanzmangel konnte dieses Sulfat nicht weiter gereinigt werden. Es ist hiedurch ohne Zweifel festgestellt, dass beim Erhitzen von Trihydrojodcinchonin mit

viel Wasser unter gewöhnlichem Druck, wie bei der Zersetzung mit alkoholischer Kalilauge, Cinchonin und Isocinchonin als Hauptspaltungsproducte, andere Isomere aber, wenn überhaupt, so nur in untergeordneter Menge entstehen.

Nun versuchte ich auch die Spaltung des Trihydrojodcinchonins mit Wasser im geschlossenen Rohre genau nach der Angabe von Lippmann und Fleisner auszuführen. Trihydrojodcinchonin wurde mit der zehnfachen Menge Wasser im geschlossenen Rohre sechs Stunden auf 160° erhitzt. Der braun gefärbte Röhreninhalt, der auch nach längerem Stehen keinerlei Krystalle abschied, wurde mit Ammoniak vollständig ausgefällt, der Niederschlag abgesaugt und bis zum Verschwinden der Jodreaction gewaschen. Der ausgewaschene Niederschlag erwies sich ebenfalls als jodfrei. Die rohe Base wurde mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt und die Lösung zur Krystallisation eingedampft. Nachdem die Krystalle von der Mutterlauge getrennt wurden, ergab die letztere eingedampft noch eine zweite Krystallisation. Die erhaltenen Krystalle wurden acht-, respective neunmal umkrystallisirt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren hatte die aus dem Sulfat mit Ammoniak ausgefällte und einmal aus 50% Alkohol umkrystallisirte Base den Schmelzpunkt 244—245°.

Bei jedem weiteren Umkrystallisiren des Sulfates wurde der Schmelzpunkt der Base geprüft. Derselbe stieg constant von 244—245°, bis er bei der aus dem achtmal umkrystallisirten Sulfat dargestellten Base 250—251° erreichte, wo er bei weiterem Umkrystallisiren des Sulfats sich nicht weiter veränderte. Eine ausgeführte Löslichkeitsbestimmung des achtmal umkrystallisirten Sulfats ergab:

20 $cm^3$ der bei 20° gesättigten wässerigen Sulfatlösung gaben 0·285 *g* Rückstand.

Die erste Mutterlauge des neutralen Sulfates gab beim weiteren Eindampfen keine Krystalle, sondern erstarrte beim Erkalten zu einer amorphen Masse. Dieselbe, in Wasser gelöst, gab mit Seignettesalz im Überschuss eine sich ölig abscheidende Fällung, die erst nach längerem Stehen krystallinisch erstarrte. Die abgesaugte und ausgewaschene Masse, in Wasser gelöst und mit Thierkohle entfärbt, scheidet aus concentrirter

Lösung beim Erkalten immer ölige Massen ab, in weniger concentrirter Lösung findet aber die Abscheidung in Krystallen statt. Die Krystalle, nochmals in Wasser gelöst und mit Thierkohle entfärbt, liefern nach viermaligem Umkrystallisiren farblose Nadeln des Tartrates.

Die aus dem Tartrat mit Ammoniak ausgefällte und aus 50% Alkohol umkrystallisirte Base zeigte den Schmelzpunkt 241—242°. Aus dem Tartrat fällte ich durch Ammoniak die Base aus und verwandelte dieselbe nach dem Auswaschen durch vorsichtige Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure ins neutrale Sulfat. Dasselbe gab, wie früher erwähnt, nach achtmaligem Umkrystallisiren und fortwährendem Steigen des Schmelzpunktes der Base schliesslich eine solche, die bei 250 bis 251° schmolz.

Bei nochmaligem Umkrystallisiren des Sulfates stieg der Schmelzpunkt der Base nicht mehr. Die Löslichkeitsbestimmung des Sulfates lieferte folgendes Resultat:

20 *cm*³ bei 20° gesättigter Sulfatlösung gaben 0·283 *g* Rückstand.

Sowohl die Löslichkeit dieses Sulfates, als auch der Schmelzpunkt der Base stimmt mit dem des Cinchonin ziemlich genau. Auch hier erhielt ich, wie früher bei der Abspaltung unter gewöhnlichem Druck erwähnt, aus den letzten Mutterlaugen des Sulfates und Tartrates noch mit Ammoniak harzartige Niederschläge, die Anfangs längere Zeit halbflüssig bleiben, sich aber in kaltem Äther leicht und fast vollständig lösen, also wesentlich aus Isocinchonin bestehen. Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass ich weder bei gewöhnlichem, noch ıerem Druck und Temperatur die von Lippmann und issner beschriebene Base, Pseudocinchonin, erhielt. Während ıach achtmaligem Umkrystallisiren des Sulfates diese Kry-ls das schwerlöslichste Product betrachten darf, zeigten ine Löslichkeit, welche der des Cinchoninsulfates, *cm*³ Wasser bei 20°, ziemlich nahe liegt, während und Fleissner die Löslichkeit des Pseudo-tes zu 0·1635 *g* in 20 *cm*³ Wasser bei 20° an-dem stieg der Schmelzpunkt der Base bei jedes-ystallisiren des Sulfates, und zwar von 240 bis

251—252°, während nach den genannten Autoren der Schmelzpunkt des Pseudocinchonins, aus dem ersten Sulfat erhalten, bei 230—232° lag, beim fünfmaligen Umkrystallisiren des Sulfates sich aber auf 214—216° erniedrigte. Für diese beiden nicht übereinstimmenden Versuche der Spaltung des Trihydrojodcinchonins kann ich nur darin eine Erklärung finden, dass, da ich von reinem, aus Bisulfat dargestelltem, bei 252—253° schmelzenden Cinchonin ausgegangen bin, während dies die genannten Herren Verfasser in ihrer Abhandlung nicht erwähnen, vielleicht in ihrem Ausgangsproduct der Körper enthalten war, der bei den verschiedenen Operationen das Pseudocinchonin lieferte, oder dass dasselbe auch aus reinem Trihydrojodcinchonin, welches aus dem aus Bisulfat dargestellten Cinchonin erhalten wird, unter Bedingungen entsteht, welche ich, als mir unbekannt, nicht eingehalten habe.

# Synthese des Kynurins

von

**Franz Wenzel.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k Universität in Wien.

Durch die Untersuchungen Kretschy's[1] ist erwiesen, ass das Kynurin ein Oxychinolin ist, dessen Hydroxylgruppe n Pyridinkern eingetreten ist. Diese Thatsache erscheint estützt durch das Ergebniss, welches Kretschy[2] bei den ʼxydationsversuchen erhielt, wobei Kynursäure (Oxalylorthomidobenzoësäure) entsteht.

Skraup, der das Kynurin unter den Oxydationsproducten es Cinchonins[3] gefunden hat und dasselbe später aus der inchoninsäure[4] durch Oxydation mit Chromsäure in kleinen uantitäten erhalten hat, bestätigte die Ergebnisse der Unterıchungen Kretschy's und zieht aus dem bis dahin Bekannten en Schluss, dass das Kynurin als ein β- oder γ-Oxychinolin etrachtet werden müsse.

Wenn schon durch die Bildung des Kynurins aus Cinhoninsäure es wahrscheinlich gemacht ist, dass sich die [ydroxylgruppe in der γ-Stellung befindet, so ist doch ein irecter Beweis hiefür nie erbracht worden, und ich habe eshalb versucht, diese Stellungsfrage einer endgiltigen Lösung uzuführen.

---

1 Monatshefte, 2, 68—84.

2 Monatshefte, 4, 156—161.

3 Monatshefte, 7, 518. 8. 801—803, 818—823.

4 Monatshefte, 10, 726—731.

Eine Untersuchung in dieser Richtung hatte mit Rücksicht auf die Beobachtungen von H. Meyer,[1] Marckwald,[2] Philips,[3] Hoogewerf und van Dorp[4] grosse Aussicht auf Erfolg, da die Umwandlung der Säureäther in die Säureamide, die Überführung dieser letzteren in Amidoderivate des Pyridins, respective Chinolins ausserordentlich glatt vor sich geht. Aus diesen können aber, wie Marckwald[5] in letzter Zeit gezeigt hat, die betreffenden Oxyverbindungen gewonnen werden.

Thatsächlich verläuft, wie in den nachfolgenden Blättern berichtet werden soll, die Umwandlung der Cinchoninsäure durch die Zwischenproducte in Kynurin in ausserordentlich einfacher und in quantitativer Hinsicht in selten günstiger Weise.

Ich will nun gleich damit beginnen, die Darstellung meines Ausgangsmaterials (Cinchoninsäureäthyläther) näher zu beschreiben, obwohl van der Kolf und van Leent[6] bereits die Bereitung dieses Körpers angegeben haben, da sich durch eine kleine Modification des Verfahrens der Äther in 95% Ausbeute erhalten lässt.

H. Meyer[7] hat im hiesigen Laboratorium die Beobachtung gemacht, dass die Bildung des Picolinsäureäthers sehr glatt erfolgt, wenn das trockene Kalisalz dieser Säure mit trockenem äthylschwefelsaurem Kali bei Gegenwart von wenig Alkohol auf 160° erhitzt wird.

Die Brauchbarkeit dieser Methode hat sich auch bei der Cinchoninsäure ergeben, und zwar findet die Bildung des Äthylesters statt, wenn unter sonst gleichen Umständen bei 170 bis 180° das Gemisch des cinchonin- und äthylschwefelsauren Kalis vier Stunden im Autoclaven auf einander einwirken. Nach dieser Zeit hat die Reactionsmasse eine dunkel braunrothe Farbe angenommen. Mittelst Äther kann man die Trennung von Kaliumsulfat und unangegriffenem cinchoninsauren Salz

[1] Monatshefte, 15, 164—182.
[2] Ber., 26, 2182.
[3] Ber., 27, 839.
[4] Rec. trav. chim., 10, 144—147.
[5] Ber., 27, 1317.
[6] Rec. trav. chim., 8, 217.
[7] Monatshefte, 15, 164—182.

herbeiführen. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels hinterbleibt der Cinchoninsäureester, dem noch kleine Mengen von freier Cinchoninsäure beigemischt sind. Diese letztere kann mit Hilfe von Benzol entfernt werden. Die Benzollösung liefert nach der Behandlung mit Thierkohle und Abdunsten endlich den Äther in reiner Form. Die Ausbeute beträgt 50—60% der theoretischen.

Dieser so gewonnene Cinchoninsäureester ist, wie der directe Vergleich gezeigt hat, identisch mit dem von van der Kolf und van Leent dargestellten. Als ich nach dem Verfahren der genannten Autoren arbeitete — Einleiten von Salzsäure in das Gemisch von Cinchoninsäure und absoluten Alkohol bis zur Sättigung und Erwärmen, bis Auflösung der salzsauren Verbindung erfolgt —, habe ich erst den Salzsäure- und Alkoholüberschuss im Vacuum vollständig abdestillirt. Es hinterbleibt dabei eine dickflüssige, schwach röthlichbraun gefärbte Substanz, welche nach Zersetzung mit Natriumcarbonat und Ausschütteln mit Benzol sofort nahezu reinen Cinchoninsäureäther liefert, in einer Ausbeute von mindestens 95%. Dieser Äther erstarrt conform den Angaben von van der Kolf und van Lent bei 0° und verflüssigt sich wieder bei 13°. Bei höherer Temperatur ist er unter theilweiser Zersetzung flüchtig, lässt sich aber bei einem Drucke von 15 *mm* bei 173° völlig unzersetzt destilliren, und, wie ich gefunden habe, auch am besten hiedurch reinigen. Diese Thatsache steht im Widerspruche mit den Angaben von van der Kolf und van Leent, welche ausdrücklich hervorheben, dass der Äther selbst unter 15 *mm* Druck nicht destillirbar ist. Trotz dieser Differenz ist wohl an der Identität meines aus cinchonin- und äthylschwefelsaurem Kali dargestellten Äther einerseits, des aus Cinchoninsäure und Alkohol mittelst Salzsäure gewonnenen Productes und des Cinchoninsäureesters von van der Kolf und van Leent anderseits nicht zu zweifeln, zumal die Äthoxylbestimmungen Werthe ergaben, die mit den berechneten vollständig übereinstimmten.

Der im Vacuum destillirte Äther stellt eine farblose, stark dispergirende Flüssigkeit dar, die bei längerem Stehen eine schwach rosenrothe Farbe annimmt.

Der Äther wurde zur Darstellung des

### Cinchoninsäureamid

verwendet. Diese Verbindung ist bereits von van der Kolf und van Leent[1] erhalten und beschrieben worden. Bei der Behandlung des Cinchoninsäureäthers mit wässerigem Ammoniak erhält man das Amid in einer Ausbeute von 34%. Substituirt man das wässerige Ammoniak durch alkoholisches, welches durch Sättigen von Alkohol bei —10° dargestellt wurde, so gestaltet sich die Ausbeute zu einer geradezu quantitativen.

Wenn die Einwirkung dieser alkoholischen Ammoniaklösung auf den Cinchoninsäureäther bei einer Temperatur von 140—150° im zugeschmolzenen Rohr[2] während 12—15 Stunden stattfindet, erstarrt in der Regel beim Entleeren des Rohres die ganze Masse zu einem Krystallbrei. Die Krystalle werden abgesaugt und mit Äther gewaschen. Die Laugen liefern beim Einengen noch eine zweite Krystallisation. Die endlich resultirenden dickflüssigen Mutterlaugen enthalten noch Cinchoninsäureester, der nochmals im Rohr mit Ammoniak behandelt wird und auf diese Weise eine weitere Quantität des Amides liefert.

Dasselbe lässt sich am besten durch Umkrystallisiren aus Essigäther unter Zuhilfenahme von etwas Thierkohle reinigen und wird nach dem Abdunsten des Lösungsmittels in schönen, glänzenden, farblosen Krystallnadeln erhalten, die den Schmelzpunkt 178° zeigen. (Van der Kolf und van Leent geben den Schmelzpunkt zu 181° an.)

### $\gamma$-Amidochinolin.

Dasselbe wurde von Hoogewerff und van Dorp[3] entdeckt und bei Behandlung von Cinchoninsäureamid mit alkalischer Bromlösung gewonnen.

---

[1] Rec. trav. chim., 8, 217—220.

[2] Die Röhren wurden mit je 5 *g* Äther und 20 *cm*³ alkoholischen Ammoniak beschickt. (Bruch von Röhren beim Erhitzen kam fast nie vor).

[3] Rec. trav. chim., 10, 144—147.

Die Bildung dieser Verbindung erfolgt am glattesten nach folgendem Verfahren:

Je 10 *g* Cinchoninsäureamid werden mit 500 $cm^3$ einer Lösung, welche 9·3 *g* Brom und 18 *g* Kali (80%) enthält, unter Umschütteln allmälig übergossen; unter Entfärbung derselben löst sich das Cinchoninsäureamid endlich vollständig auf. Sowie dies geschehen, erhitzt man am Wasserbade, wobei die Flüssigkeit wieder eine sattgelbe Farbe annimmt und eine krystallinische Substanz *(A)* abscheidet. Wenn eine Vermehrung dieser Ausscheidung nicht mehr eintritt, was nach etwa 10 Minuten der Fall ist, wird rasch filtrirt. Die filtrirte Lösung wird zur Beendigung der Reaction circa eine Stunde weiter erhitzt und hierauf durch Einstellen in Eis abgekühlt. Nun tritt eine reichliche Abscheidung des in glänzenden Nadeln krystallisirenden γ-Amidochinolins ein. Dasselbe wird abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und ist nahezu rein. Der letzte Rest des Amidochinolins, der in der Flüssigkeit bleibt, kann derselben durch Äther entzogen werden. Durch ein einmaliges Umkrystallisiren der getrockneten Rohausscheidung aus Benzol wird das Amidochinolin vollständig rein erhalten und schmilzt bei 154°, wie Hoogewerff und van Dorp angeben. Die Ausbeute, welche ich bei diesem Verfahren an reinem Amidochinolin erzielte, beträgt 85—90% der theoretischen.

Eine Stickstoffbestimmung, die ich mit der umkrystallisirten Substanz durchgeführt habe, ist ein Beleg für die Reinheit und Identität desselben

0·2104 *g* Substanz gaben bei 24° und 732 *mm* Druck 37·5 $cm^3$ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| N .......... | 19·50 | 19·22 |

**Brom-γ-Amidochinolin.**

Die früher mit *A* bezeichnete Ausscheidung, die ungefähr in einer Menge von 2% gewonnen wird, ist bromhältig, stellt gelblichweisse feine Krystallnadeln dar, die in Wasser nahezu unlöslich sind. Am besten kann dieses Product durch Um-

krystallisiren aus Benzol gereinigt werden. In demselben ist es bei anhaltendem Erwärmen löslich und scheidet sich beim Verdunsten des Lösungsmittels in zarten Krystallnadeln ab, die dem monoklinen System angehören dürften. Die Verbindung sublimirt theilweise schon bei 105° und lässt sich bei höherer Temperatur, anscheinend ohne Zersetzung zu erleiden, verdampfen; ihr Schmelzpunkt liegt bei 199°.

Eine Brombestimmung zeigt, dass die Verbindung als Monobrom-γ-Amidochinolin anzusprechen ist. Die Analyse der getrockneten Verbindung ergab:

0·2403 *g* Substanz lieferten 0·2013 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

| | Berechnet für $C_9H_5NBrNH_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| Br.......... | 35·84 | 35·65 |

**γ-Chlorchinolin.**

Es war zu erwarten, dass durch die Einwirkung von Nitriten auf die Lösung des Amidochinolins in Säuren bei niederer Temperatur eine Diazoverbindung gebildet wird. Ich habe daher versucht, auf die gut gekühlte salzsaure Lösung des Amidochinolins die berechnete Menge von Kaliumnitrit einwirken zu lassen. Dabei beobachtete ich, dass schon bei sehr tiefer Temperatur (—5°) Stickstoffentwicklung eintritt, und dass es zur Ausscheidung eines Diazokörpers nicht kommt. Diese Beobachtung steht in voller Übereinstimmung mit den Angaben Markwald's,[1] der bei ähnlichen Versuchen aus dem Amidopyridin eine Diazoverbindung ebenfalls nicht erhalten konnte. Auch in diesen Fällen erfuhr das offenbar intermediär gebildete Diazoproduct sofort Zersetzung.

Statt des erwarteten Körpers habe ich bei der Einwirkung von Kaliumnitrit in quantitativer Ausbeute das γ-Chlorchinolin erhalten. Die Darstellung führt man am besten in folgender Weise aus:

[1] Ber., 27, 1317.

In 200 *g* concentrirte Salzsäure trägt man 10 *g* Amidochinolin ein, kühlt mit Eis und Kochsalz und gibt allmälig eine Lösung von 8 *g* Kaliumnitrit (83%) in 200 $cm^3$ Wasser hinzu. Schon während des Eintragens desselben entwickelt die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit reichlich Stickstoff. Sowie alles Kaliumnitrit eingetragen ist, wird rasch zum Kochen erhitzt, dabei tritt stürmische Stickstoffentwicklung ein und die Flüssigkeit färbt sich weingelb. Nach dem Abkühlen wird der Lösung Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaction zugegeben und das Ganze im Dampfstrom abdestillirt. Dabei geht ein fast farbloses, chinolinartig riechendes Öl über, welches häufig im Kühler krystallinisch erstarrt. Das Destillat wird mit Äther wiederholt ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten desselben hinterbleibt ein Öl, welches nach dem Trocknen bei 100° im Vacuum bei dem Drucke von 15 *mm* zwischen 130—131° destillirt. Dieses so gereinigte Product erstarrte nach kurzer Zeit und zeigte den Schmelzpunkt 29—30° (uncorr.). Die Verbindung ist auch bei gewöhnlichem Drucke unzersetzt flüchtig und siedet beim Barometerstande 744 *mm* bei 260—261° (corr.).

Die Verbindung, welche ich in einer Ausbeute von 95% erhalten habe, ist chlorhältig, hat einen starken, an Chinolin erinnernden Geruch und bildet nicht selten auch grosse farblose Krystalle.

Die Analyse lieferte Werthe, welche mit den für die Formel $C_9H_6NCl$ gerechneten in völliger Übereinstimmung stehen.

I. 0·1976 *g* Substanz ergaben 0·4795 *g* Kohlensäure und 0·0714 *g* Wasser.
II. 0·1952 *g* Substanz lieferte 0·1733 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

| | Berechnet für $C_9H_6NCl$ | Gefunden I | Gefunden II |
|---|---|---|---|
| C | 66·05 | 66·17 | — |
| H | 3·67 | 4·01 | — |
| Cl | 21·69 | — | 21·95 |

Dieses mit Rücksicht auf seine Entstehung offenbar als γ-Chlorchinolin anzusprechende Product ist gewiss identisch mit

dem Chlorchinolin, welches Skraup[1] durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Kynurin erhalten hat, und welches mit meinem Producte nur eine kleine Schmelzpunktsdifferenz zeigt. (Skraup gibt den Schmelzpunkt des reinen Chlorchinolins zu 34° an.)

Die Identität des aus Kynurin gewonnenen Chlorchinolins mit dem aus $\gamma$-Amidochinolin dargestellten ist der erste stringente Beweis für die $\gamma$-Stellung des Hydroxyls im Kynurin.

Zur näheren Charakterisirung des $\gamma$-Chlorchinolins habe ich einige Doppelverbindungen dargestellt, zumal die Salze desselben eine ganz ausserordentliche Löslichkeit zeigen und daher nicht leicht rein zu erhalten sind.

Platindoppelverbindung. Dieselbe ist in Wasser schwierig löslich und fällt daher bei Zugabe von Platinchlorid zu einer heissen Lösung von Chlorchinolin in Salzsäure sofort heraus. Nach dem Erkalten wurde der Krystallbrei abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure gewaschen. Zur weiteren Reinigung wurde die Doppelverbindung aus verdünnter Salzsäure (2:1) umkrystallisirt. Sie ist in derselben nur in der Kochhitze löslich und fällt beim Erkalten in hellgelben, langen biegsamen Krystallnadeln aus, welche, wie die Bestimmung zeigte, 2 Moleküle Krystallwasser enthalten und bei 278—279° unter Zersetzung schmelzen.

Für die Analyse wurde die Substanz bei 105° getrocknet und gab Werthe, die auf die Formel $(C_9H_6NCl.HCl)_2PtCl_4$ stimmen.

I. 0·1910 *g* getrockneter Substanz hinterliessen 0·0505 *g* Platin.
II. 0·1843 *g* getrockneter Substanz gaben 0·2865 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| Pt | 26·47 | 26·40 |
| Cl | 38·51 | 38·44 |

Eine Wasserbestimmung ergab einen der Formel

$$(C_9H_6NCl.HCl)_2PtCl_4+2H_2O$$

entsprechenden Werth.

[1] Monatshefte, 10, 730.

0·2012 *g* lufttrockene Substanz verlieren bei 100° 0·0102 an Gewicht.

In 100 Theilen:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| $H_2O$ ........ | 4·66 | 5·05 |

Goldverbindung. Dieselbe ist ebenfalls schwer löslich in Wasser und scheidet sich in Form kleiner, citronengelber Kryställchen ab, die monoklinen Habitus zu besitzen scheinen. Durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure ist diese Doppelverbindung leicht rein und in krystallwasserfreiem Zustande zu erhalten. Dieselbe schmilzt ohne Zersetzung zu erleiden bei 242—244° (uncorr.). Eine Goldbestimmung ergab einen mit der Formel $C_9H_6NCl.HCl+AuCl_3$ übereinstimmenden Werth.

0·1926 *g* bei 100° getrocknete Substanz liessen nach dem Glühen 0·0746 *g* Gold zurück.

In 100 Theilen:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| Au ......... | 39·16 | 38·73 |

Die Versuche, das γ-Chlorchinolin in das zugeordnete Phenol (Kynurin) direct überzuführen, schlugen insofern fehl, als dabei das zu erwartende Product nur in untergeordneter Menge gebildet wurde; diese Erfahrung hat übrigens Skraup bei seinem Chlorchinolin ebenfalls gemacht.

Beim Erhitzen meines Chlorchinolins mit Wasser auf 130° blieb die Hauptmasse unverändert. Einen gleich ungünstigen Erfolg hatte auch die Anwendung von Natriumhydroxyd, trotzdem die Temperatur auf 150° gesteigert wurde. Überdies gehen die meisten Röhren bei dieser Einwirkung in Trümmer.

Sehr leicht dagegen und in glatter Weise lässt sich das Chlorchinolin durch die Einwirkung von Natriumäthylat in

**Äthylkynurin**

überführen.

Zu diesem Ende wurden Einschmelzröhren mit je 2·5 *g* Chlorchinolin beschickt, in welche vorher Natriumäthylat (6 $cm^3$

Alkohol und 0·4 *g* Natrium) eingegeben war. Nach dem Zuschmelzen sind dieselben während zwei Stunden auf 120° erhitzt worden. Die Umsetzung geht schon zum Theil bei gewöhnlicher Temperatur vor sich. Nach dem Erkalten der Röhren war eine massige Ausscheidung von Chlornatrium eingetreten und das Chlorchinolin vollkommen verbraucht. Der Röhreninhalt wurde vom Kochsalz filtrirt und nach der vollständigen Entfernung des Alkohols in kohlensäurehältigem Wasser gelöst und mit Äther extrahirt. Derselbe löst das Reactionsproduct ausserordentlich leicht und hinterlässt es als eine ölige, schwach gelb gefärbte Substanz, die im Vacuum bei höherer Temperatur unzersetzt flüchtig ist. Das Äthylkynurin siedet bei 30 *mm* Druck bei 186·5°. Dabei erhält man ein Destillat, welches völlig farb- und geruchlos ist, in Wasser und verdünnten Alkalien kaum, wohl aber in den gewöhnlichen Solventien leicht löslich ist. Bei gewöhnlichem Drucke destillirt, verflüchtigt sich ein Theil, der grössere Antheil aber erfährt Zersetzung. Beim Abkühlen selbst auf —20° krystallisirt das Äthylkynurin nicht, verwandelt sich aber in eine zähe, terpentinartige Masse.

Die Verbrennung der im Vacuum destillirten Substanz ergab Zahlen, aus welchen die Formel $C_9H_6NOC_2H_5$ gerechnet werden konnte.

0·1750 *g* Substanz gaben 0·4879 *g* Kohlensäure und 0·1007 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| C .......... | 76·27 | 76·03 |
| H .......... | 6·37 | 6·40 |

Das Äthylkynurin hat basische Eigenschaften, löst sich in verdünnten Säuren, bildet Salze und liefert mit Metallverbindungen Doppelsalze. Zur genaueren Charakterisirung habe ich auch das Platin- und Goldsalz dargestellt.

Das Platindoppelsalz ist in verdünnter Salzsäure ziemlich leicht löslich und scheidet sich daher beim Verdunsten einer mit Platinchlorid versetzten Lösung des salzsauren Äthyl-

kynurins in Form gut ausgebildeter, sehr kleiner Krystalle ab, welche prismatischen Habitus zeigen. Die aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirte Substanz zeigt einen scharfen Schmelzpunkt bei 213°; gleichzeitig tritt Zersetzung ein. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $(C_9H_6NOC_2H_5 . HCl)_2 + PtCl_4$. Die luftttrockene Substanz enthält zwei Moleküle Wasser.

Die Platinbestimmung der bei 105° getrockneten Substanz hat ergeben:

0·1718 *g* getrocknete Substanz geben 0·0444 *g* Platin.

In 100 Theilen:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| Pt .......... | 25·77 | 25·80 |

Den Wassergehalt beweist folgende Bestimmung:

0·1822 *g* lufttrockene Substanz gibt bei 105°, 0·0104 *g* Wasser ab.

In 100 Theilen:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| $H_2O$ ........ | 4·54 | 5·70 |

Goldverbindung. Dieselbe ist in heisser verdünnter Salzsäure ziemlich leicht löslich und krystallisirt erst nach einiger Zeit aus der Mischung von Goldchlorid mit der salzsauren Verbindung in schönen glänzenden Krystallnädelchen aus, welche nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 169° besitzen. Diese Doppelverbindung enthält ein Molekül Krystallwasser.

Der Goldgehalt stimmt mit dem aus der Formel $(C_9H_6NOC_2H_5 . HCl) + AuCl_3$ gerechneten überein.

0·1270 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·0482 *g* Gold.

In 100 Theilen:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| Au ......... | 38·43 | 37 99 |

Die Wasserbestimmung ergab:

0·1307 *g* lufttrockener Substanz verlieren bei 100° 0·0037 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| $H_2O$ ........ | 3·39 | 2·84 |

Aus dem γ-Chlorchinolin müsste durch die Einwirkung von Natriumäthylat im Sinne der Gleichung

H C—Cl / HC C CH / CH C CH / CH N

γ-Chlorchinolin

$+ Na—OC_2H_5 =$

CH $COC_2H_5$ / HC C CH / HC C CH / CH N

γ-Äthoxychinolin

$+ NaCl$

eine als γ-Äthoxychinolin aufzufassende Verbindung entstehen.

Eine solche Verbindung müsste nach den Erfahrungen, die hierüber vorliegen, bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure unter den Verhältnissen, wie sie bei der Zeisel'schen Methode obwalten, leicht Jodmethyl abspalten und Kynurin liefern. Zu meinem Erstaunen ergab eine nach dieser Methode vorgenommene Äthoxylbestimmung ein negatives Resultat. Dieses könnte erklärt werden durch die Annahme, dass das bei der Einwirkung von Jodwasserstoff abgespaltete Jodäthyl sich direct am Stickstoff anlagert und demnach als solches nicht gewonnen werden kann. Oder aber, und dies erscheint mir als wahrscheinlicher, dass das durch die Einwirkung von Natrium äthylat auf Chlorchinolin entstandene Product nicht der wahr Äther des Kynurin, sondern der nach Formel

CH CO / HC C CH / HC C CH / CH $N—C_2H_5$

constituirte Pseudoäther ist. Die durch die Einwirkung Natriumäthylat entstehende Verbindung müsste also sp in den Pseudoäther umgewandelt worden sein, nachde Eintritt der Äthoxylgruppe an die Stelle des Chlors Chinolinrest offenbar zuerst erfolgt. Wie später gezeigt

soll, ist eine solche Umlagerung in hohem Grade wahrscheinlich, da aus dem Kynurin nach den Methoden, nach welchen man sonst die Pseudoäther gewinnt, Substanzen entstehen, die mit der aus Chlorchinolin erhaltenen identisch sind.

## γ-Oxychinolin (Kynurin).

Die γ-Stellung der Hydroxylgruppe im Kynurin konnte endlich dadurch festgestellt werden, dass mein Äthylkynurin, welches in letzter Linie aus der Cinchoninsäure (γ-Chinolincarbonsäure) gewonnen wurde, bei der Behandlung mit concentrirter Salzsäure im Rohr die theoretische Menge von Kynurin lieferte.

Die Überführung gelingt dadurch, dass je 2 *g* γ-Äthylkynurin mit 15—20 $cm^3$ concentrirter Salzsäure in ein Rohr eingeschlossen und während zwei Stunden auf 190° erhitzt werden. Nach dieser Zeit findet sich in den Röhren eine Ausscheidung von glänzenden Kryställchen vor, die nichts anderes als salzsaures Kynurin sind. Beim Öffnen der Röhren entweicht selbstverständlich eine beträchtliche Menge Chloräthyl. Der Röhreninhalt wurde zunächst abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Natriumcarbonat in der Hitze genau neutralisirt und zur Trockne gedampft. Die fein zerriebene trockene Salzmasse wurde nun mit reinem Aceton extrahirt. Aceton löst Kynurin sehr leicht auf. Die von dem Kochsalz abfiltrirte Acetonlösung liefert nach dem Abdunsten desselben weisse Krystallkrusten von fast reinem Kynurin. Dasselbe wird am zweckmässigsten aus Wasser unter Anwendung von Thierkohle oder noch besser aus Aceton nach dem Entfärben umkrystallisirt. Beim langsamen Verdunsten scheidet sich das Kynurin in prächtig glänzenden, gut ausgebildeten, farblosen, durchsichtigen Krystallen aus, die sich bei der krystallographischen Untersuchung, welche Herr Hofrath v. Lang vorzunehmen so freundlich war, als identisch mit Kynurin erwiesen. Er theilt mir hierüber Folgendes mit:

»Die untersuchten Krystalle waren dünne Prismen, gebildet von den Flächen 110 und 100, und geschlossen durch die Fläche 001. Zur Identificirung wurden folgende Winkel beobachtet:

| | | Gerechnet |
|---|---|---|
| 100.00$\bar{1}$ | = 97° 22′ | 97° 34′ |
| 110.001 | = 85 16 | 84 50 |
| 110.100 | = 47 15 | 46 54 |

Die gerechneten Werthe sind abgeleitet aus der Messung des Kynurins aus Kynurensäure.«

War schon durch die krystallographische Untersuchung die Identität meiner Substanz mit dem Kynurin festgestellt, so wird sie noch durch den Schmelzpunkt erhärtet, den ich in Übereinstimmung mit den Angaben von Kretschy und Skraup zu 200—201° gefunden habe. Einen weiteren Beleg endlich liefert noch die Analyse, welche, mit der im Vacuum getrockneten Substanz ausgeführt, Werthe ergab, die mit den für das Oxychinolin gerechneten vollkommen in Einklang stehen.

I. 0·2118 *g* der im Vacuum getrockneten Substanz lieferten 0·5791 *g* Kohlensäure und 0·0979 *g* Wasser.

II. 0·2322 *g* im Vacuum getrocknete Substanz gab bei 21° und 750 *mm* Druck 20 $cm^3$ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| C .......... | 74·45 | 74·56 |
| H .......... | 4·84 | 5·14 |
| N .......... | 9·69 | 9·66 |

Das negative Resultat der Äthoxylbestimmung hat mich veranlasst, die Ansicht auszusprechen, dass die aus dem γ-Chlorchinolin durch Einwirkung von Natriumäthylat entstehende Substanz nicht der erwartete normale, sondern der Pseudoäther der Kynurin sei. Demzufolge muss eine spontane Umlagerung des offenbar primär gebildeten wahren Äthers stattgefunden haben. Um hiefür Anhaltspunkte zu gewinnen, habe ich versucht die Äther des Kynurins nach anderen Methoden darzustellen.

Bekanntlich entstehen in der Pyridin-, respective Chinolinreihe die Pseudoäther aus den Oxyproducten durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd und Jodäthyl.

Als ich mein synthetisch gewonnenes Kynurin mit der berechneten Menge Kali und Jodäthyl in alkoholischer Lösung

am Rückflusskühler erhitzte, stellte sich schon nach kurzer Zeit Abscheidung von Jodkalium ein. Nachdem die Flüssigkeit neutral geworden war, habe ich in der bekannten Weise (Verjagen des Alkohol und Extrahiren mit Äther) den Pseudoäther erhalten. Derselbe erwies sich als identisch mit dem früher beschriebenen Äthylkynurin. Die Identität wurde durch den Siedepunkt und durch das Golddoppelsalz, welches den Schmelzpunkt 168° zeigte, festgestellt.

Die wahren Äther dieser Körpergruppe entstehen nach den Erfahrungen, die hierüber vorliegen, durch Einwirkung der Alkyljodide auf die Silbersalze der Oxyproducte.

Die Silberverbindung des Kynurin wurde durch Auflösen desselben in Alkohol, Zugabe der berechneten Menge einer titrirten Ammoniaklösung und Fällen mit der entsprechenden Menge Silbernitrat gewonnen. Das Kynurinsilber, welches in Wasser nicht unerheblich löslich ist, fällt dabei nur zum allerkleinsten Theile heraus. Bei weitem die grössere Menge wurde erst durch Abdunsten der Flüssigkeit über Schwefelsäure im Vacuum abgeschieden. Das Kynurinsilber, welches nebenbei erwähnt, nicht sehr beständig ist, liefert, nach dem Trocknen mit Äther vermischt und nach Zugabe der berechneten Menge Jodäthyl im Rohr mehrere Stunden auf 100° erhitzt, eine Äthylverbindung. Dieselbe ist nach entsprechender Reinigung (Destillation im Vacuum) eine farblose Flüssigkeit, welche schon nach dem äusseren Verhalten grosse Ähnlichkeit mit dem aus Chlorchinolin dargestellten Producte zeigte. Die Identität dieser beiden Verbindungen ergab sich wieder durch den Vergleich der Golddoppelsalze, die beide den gleichen Schmelzpunkt 169° zeigten.

Da auch durch die eben beschriebene Reaction der normale Äther nicht, sondern wieder der Äther erhalten wurde, der mit Jodwasserstoff kein Jodäthyl abspaltet, so darf man annehmen, dass hier wirklich der Pseudoäther vorliegt. Da nach den gewöhnlichen Verfahrungsweisen der normale Äther des Kynurin überhaupt nicht zu gewinnen ist, so scheint die Annahme, dass das Kynurin bei den beschriebenen Reactionen in der tautomeren Form

```
      CH   CO
    //  \ C /  \
HC         |     CH
 |         |      |
HC         |     CH
    \\  / C \  /
      CH   NH
```

reagirt, gerechtfertigt, zumal eine Umlagerung des Kynurinäthers in den Pseudoäther nicht etwa bei der Destillation erfolgt, da auch der undestillirte aus dem Silbersalz des Kynurin dargestellte Äther das gleiche Goldsalz liefert.

Für das Auftreten des Kynurin in der tautomeren Form scheinen die Untersuchungen von A. Reissert,[1] »Über Condensationsproducte der β-Amidosäuren«, einen Anhaltspunkt zu geben. Reissert beschreibt als Ketodihydrochinolin, eine aus Anilidobernsteinsäure gewonnene Verbindung, deren Schmelzpunkt bei 235° liegt, die er indess nicht ganz zu reinigen vermochte. Dieses Ketodihydrochinolin liefert, wie er in einer zweiten Arbeit zeigte, ein Hydrazon, wodurch die Anwesenheit einer Carbonylgruppe in dieser Substanz festgestellt erscheint. Die von Reissert beschriebene Substanz dürfte aller Wahrscheinlichkeit nach identisch mit Kynurin sein, und damit erscheint die früher aufgestellte Ansicht wesentlich gestützt.

Ich behalte mir vor, über diese Verhältnisse durch eine weitere Untersuchung volle Klarheit zu schaffen.

Endlich erlaube ich mir noch, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Hugo Weidel, welcher mich bei der Ausführung dieser Arbeit in liebenswürdigster Weise unterstützte, meinen herzlichsten Dank zu sagen.

[1] Ber., 20. 3109. 21. 1362.

# Studien über die synthetische Bildung von Mesoweinsäure und Traubensäure

von

**Fritz Pollak.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Im Jahre 1864 hat A. Schöyen[1] auf synthetischem Wege eine Verbindung dargestellt, welche er Glycoweinsäure nannte. Diese Säure krystallisirte selbst nicht; die Untersuchung einer Anzahl ihrer Salze führte jedoch zu der Vermuthung, dass eine Isomere der Weinsäure vorliege. Sie wurde durch Einwirkung von Blausäure auf wässerige Glyoxallösung und Verseifung des wahrscheinlich entstandenen Cyanhydrins, das Schöyen nicht zu isoliren vermochte, mit Kali erhalten. Bald darauf hat Strecker[2] auf einem ähnlichen Wege (Verseifen des hypothetischen Cyanhydrins des Glyoxals mit Salzsäure) eine Substanz erhalten, die er als Traubensäure erkannte und welche, wie er selbst sagt, durchaus verschieden von der Säure Schöyen's ist.

Ich habe eine neue Untersuchung dieses Gegenstandes in Angriff genommen, um die widersprechenden Angaben einer Controle zu unterziehen. Anderseits schien es mir wahrscheinlich, dass das Additionsproduct des Glyoxals mit Cyanwasserstoffsäure unter geänderten Versuchsbedingungen doch darstellbar sei. Solche Dicyanhydrine, die aller Voraussicht nach sehr umlagerungsfähig sein mussten, wurden bisher überhaupt

[1] Ann. d. Chem. u. Pharm., 132, 168.
[2] Zeitschr. f. Chem., 1868, 216.

nicht erhalten, und deshalb schien eine darauf hinzielende Untersuchung nicht ohne Interesse zu sein.

Wie ich gleich vorausschicken will, ist es mir gelungen, das erwartete Glyoxaldicyanhydrin zu isoliren, welches ich, mit Rücksicht auf seine zu erwähnende Umsetzung, von nun an als Mesoweinsäurenitril (Butan, 1. 4. Nitril, 2. 3. Diol) benennen will. Weiters war ich auch in der Lage, die widersprechenden Angaben aufzuklären.

Im Nachfolgenden soll der Gang meiner Untersuchung im Einzelnen geschildert werden.

Das Glyoxal, welches ich zu meiner Arbeit verwendete, habe ich nach der von Forcraud[1] angegebenen Methode erhalten und gereinigt, wobei ich nur einige geringfügige Abänderungen traf, um die Ausbeute zu erhöhen und ein möglichst ungefärbtes Product zu erhalten. Zu diesem Zwecke kühlt man die Cylinder, in welchen Paraldehyd, Wasser und Salpetersäure über einander geschichtet wurden, von aussen mit Eiswasser. Die Reaction verlauft dadurch etwas langsamer, was von Vortheil für die Ausbeute an Glyoxal zu sein scheint. Sowie das Gemisch homogen geworden ist, was nach mehreren Tagen der Fall ist, befreit man es von den flüchtigen Producten der Oxydation durch Abdestilliren im Vacuum. Dadurch verhindert man eine stärkere Färbung des Rückstandes, welche beim Abdampfen auf dem Wasserbade bei grösseren Mengen unvermeidlich ist. Der zähe Rückstand war nur schwach gelblich gefärbt und wurde weiterhin, wie Forcraud angibt, behandelt (Fällung mit Kalk, Fällung mit basisch essigsaurem Blei). Zum Schlusse wurden die überschüssige Essigsäure und das Wasser ebenfalls durch Destillation im Vacuum entfernt. So erhält man endlich das Glyoxal in 23—24procentiger Ausbeute (Forcraud gibt dieselbe zu 18% an) als hellgelbe, in der Wärme zähflüssige Masse, welche in der Kälte ganz hart wird und in diesem Zustande nur schwer in absoluten Alkohol geht. Für meine Versuche habe ich dieselbe in einer grossen Quantität Alkohol aufgenommen und habe diese Lösung so weit concentrirt, dass 1 *l* derselben 250 *g* Glyoxal enthielt.

[1] Bull. de la soc. chim., 41, 24.

## Einwirkung von Cyanwasserstoff auf Glyoxal.

Schöyen und Strecker haben die Einwirkung von Glyoxal auf Blausäure in wässeriger Lösung vorgenommen, und dies mag wohl auch der Grund sein, dass es Ersterem trotz wiederholter Versuche nicht gelang, das Cyanhydrin herzustellen. Die Lösung färbt sich vielmehr, wie er selbst angibt, rasch braun und zersetzt sich gänzlich unter Abscheidung humusartiger Substanzen. Nimmt man jedoch die Einwirkung in alkoholischer Lösung vor, so tritt Dunkelfärbung der Lösung nur dann ein, wenn man sie einer zu hohen Temperatur aussetzt.

Nach mehrfachen vergeblichen Versuchen hat sich das folgende Verfahren als sehr brauchbar erwiesen: In eine verschliessbare Flasche wurden 120 $cm^3$ der alkoholischen Glyoxallösung von der angegebenen Concentration eingebracht und mit alkoholischer Blausäure versetzt, so zwar, dass die Blausäuremenge in etwa 5procentigem Überschusse in Anwendung gebracht wurde. Die theoretisch erforderliche Menge ergibt sich aus der Gleichung:

$$C_2H_2O_2 + 2HCN = C_4H_4N_2O_2.$$

Die Blausäure, die ich verwendet habe, wurde durch Einleiten von gasförmigem Cyanwasserstoff in absoluten Alkohol dargestellt und hatte bei den verschiedenen Versuchen einen Gehalt von 0·25—0·45 *g* Cyanwasserstoff im Cubikcentimeter.

Bei gewöhnlicher Temperatur findet eine Einwirkung nur in untergeordneter Weise statt, und die Flüssigkeit behält ihre hellgelbe Farbe bei. Nach dem Verjagen des Alkohols blieb unverändertes Glyoxal zurück, und es konnte die Bildung eines krystallisirenden Körpers nur in Spuren nachgewiesen werden. Rascher und vollständiger erfolgt hingegen die Einwirkung bei etwas erhöhter Temperatur, wenn die verschlossene Flasche während einer Stunde auf 80—90° im Wasserbade erhitzt wurde.[1] Die Lösung ist nach dieser Zeit dunkel honiggelb geworden und hinterlässt nach dem Abdestilliren des Alkohols

[1] Ich überzeugte mich durch Bestimmung der unverbraucht gebliebenen CNH-Mengen von dem Verlaufe des unter verschiedenen Bedingungen stattgehabten Processes.

im Vacuum eine braungelbe, dickflüssige Masse, welche gewöhnlich erst nach mehrstündigem Stehen Krystalle abzuscheiden beginnt. Schliesslich erstarrt sie ganz zu einem krystallinischen Brei. Wird aber das Erhitzen durch zu lange Zeit oder auf zu hohe Temperatur vorgenommen, dann findet eine Steigerung der Ausbeute nicht statt, wohl aber sind in der Flasche braune harzartige Ausscheidungen zu bemerken. Ebenso nachtheilig ist die Verwendung zu grosser Quantitäten Blausäure. Steigt der Überschuss über 10%, so findet dieselbe Erscheinung statt.

Nachdem das Reactionsproduct erstarrt ist, wird dasselbe in einer grossen Menge absoluten Äthers (möglichst alkoholfrei) aufgenommen, wodurch eine braungelbe, harzige Masse (*A*) gefällt wird, während der Äther den grössten Theil mit weingelber Farbe auflöst. Die Lösung trocknet man vortheilhaft durch Schütteln mit festem Chlorcalcium und fügt gleichzeitig kohlensauren Kalk zu, um geringe Mengen freier Säuren abzustumpfen; dabei findet auch Klärung der Lösung statt, welche anfangs von suspendirten Partikeln der Substanz *A* getrübt war. Ist die Lösung völlig neutral geworden, so filtrirt man, destillirt einen Theil des Äthers bei möglichst niedriger Temperatur ab und verdunstet den Rest langsam in flachen Schalen über Öl im Vacuum. Sowie die Lösung syrupöse Consistenz angenommen hat, beginnt die Ausscheidung von ziemlich grossen Krystallen, die sich auf dem Boden der Schale zu einem festen Kuchen vereinigen und nach mehrtägigem Stehen das Ganze breiig erstarren machen. Diese krystallinische Ausscheidung (*B*) wird an trockener Luft durch Absaugen von der zähen Mutterlauge (*C*) befreit, und kann durch Aufgiessen von absolutem Äther vollständig entfernt werden.

### Untersuchung von B.

*B* stellt nunmehr ein schwach braun gefärbtes Product dar, welches in Wasser sehr leicht löslich ist. Die Lösung ist ziemlich zersetzlich, da sie nach kurzer Zeit Blausäure entwickelt. Desswegen habe ich vorgezogen, die Krystalle in Äther zu lösen. Dabei wird noch eine geringe Quantität des Productes *A* abgeschieden, die Lösung lässt sich aber nunmehr

durch Schütteln mit Thierkohle (bei gewöhnlicher Temperatur) leicht entfärben und liefert ein farbloses Filtrat, aus welchem sich durch Abdunsten im Vacuum prachtvolle, glänzende, farblose Krystalle gewinnen lassen. Ich erhielt diese Verbindung in wechselnder Ausbeute. Dieselbe hängt ab von Zufälligkeiten, deren Ursache sich nicht ermitteln liess, und schwankt zwischen 5% und 20% der berechneten Menge. Unter Anderem erhielt ich aus 200 *g* Glyoxal 54 *g* reines Mesoweinsäurenitril.

Das Mesoweinsäurenitril krystallisirt monoklin. Die Krystalle werden beim längeren Liegen undurchsichtig, bräunen sich und machen diese Veränderung namentlich dann sehr rasch durch, wenn sie nicht vollkommen rein und trocken sind. Das völlig reine Product ist etwas beständiger und lässt sich auch aus Wasser umkrystallisiren. Beim Erhitzen bräunt sich die Substanz und schmilzt unter totaler Zersetzung bei 131° (corr.).[1] Sie ist in Wasser, Alkohol und Äther sehr leicht, in Chloroform und Amylalkohol schwer, in Schwefelkohlenstoff nahezu unlöslich und ist durch ihr eminentes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet. Beim raschen Verdunsten einer ätherischen Lösung bilden sich ganz charakteristische dünne Blättchen, die sich zu concentrisch gruppirten Krystallvegetationen anordnen oder auch in einzelnen haarförmigen, mannigfach verbogenen Krystallnadeln vorkommen. Besonders schön wird es erhalten, wenn eine verdünnte ätherische Lösung langsam abdunsten gelassen wird. Herr Ad. Stengel hatte die Freundlichkeit, das Mesoweinsäurenitril im mineralogischen Institute des Herrn Prof. A. Schrauf einer krystallographischen Untersuchung zu unterziehen. Hier sein Bericht:

»Krystallsystem: monoklin.

Axenverhältniss: $a : b : c = 0\cdot8627 : 1 : 1\cdot4782$.

$$\eta = 90°49^1/_2'.$$

Parallelschalig gebaute, theils dicktafelförmig, theils säulchenförmig ausgebildete Krystalle, an denen nachstehende Flächen auftreten:

$$(001)(111)(11\bar{1})(112)(11\bar{2})(012)(023)(101)(310).$$

---

[1] Dieser Zersetzungspunkt variirt etwas und ist abhängig von der Art des Erhitzens.

Die wichtigsten Winkelwerthe sind:

$$001:\bar{1}11 = 66°41'$$
$$001:111 = 65\ 38$$
$$111:\bar{1}11 = 73\ 00$$

Diagonale Auslöschung, optisch positiv, Austritt zweier Axen auf 001.«

Die Analyse der im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

1. 0·2656 *g* Substanz gaben 0·4147 *g* Kohlensäure und 0·0916 *g* Wasser.
2. 0·2667 *g* Substanz gaben 0·4192 *g* Kohlensäure und 0·0876 *g* Wasser.
3. 0·2502 *g* Substanz gaben 0·3937 *g* Kohlensäure und 0·0825 *g* Wasser.
4. 0·1952 *g* Substanz gaben bei 21·7° C. und 749 *mm* Druck 43·25 $cm^3$ Stickstoff.
5. 0·1804 *g* Substanz gaben bei 15° C. und 753 *mm* Druck 39·5 $cm^3$ Stickstoff.

Gefunden in 100 Theilen:

| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. |
|---|---|---|---|---|---|
| C . . . . . . . . . . . | 42·58 | 42·86 | 42·91 | — | — |
| H . . . . . . . . . . . | 3·83 | 3·64 | 3·66 | — | — |
| N . . . . . . . . . . . | — | — | — | 24·74 | 25·35 |

Aus diesen Zahlen rechnet sich die Formel $C_4H_4N_2O_2$, welche verlangt:

In 100 Theilen:

| | Berechnet | Gefunden im Mittel |
|---|---|---|
| C . . . . . . . . . . . . | 42·85 | 42·78 |
| H . . . . . . . . . . . . | 3·57 | 3·71 |
| N . . . . . . . . . . . . | 25·00 | 25·04 |

Die durch die gegebene Formel vorausgesetzte Moleculargrösse würde beweisen, dass das beschriebene Reactionsproduct das nach der Formel

CN

CH—OH

CH—OH

CN

constituirte Glyoxaldicyanhydrin darstellt. Da eine Moleculargewichtsbestimmung durch Schmelzpunktserniedrigung wegen der Zersetzlichkeit der Substanz keine Aussicht auf Erfolg zu haben schien, so habe ich dieselbe durch Ermittlung der Siedepunktserhöhung vorgenommen, wobei als Lösungsmittel absoluter Äther Verwendung fand. Dieselbe ergab, wie die folgende Tabelle zeigt, Werthe, die in genügender Übereinstimmung mit dem von der Formel verlangten Moleculargewichte stehen.

| | 1. | 2. | Berechnet |
|---|---|---|---|
| Substanzmenge | 0·4370 *g* | 0·4420 *g* | — |
| Menge des Lösungsmittels | 22·8195 *g* | 23·0515 *g* | — |
| Siedepunktserhöhung | 0·28° | 0·315° | — |
| Gefundenes Moleculargewicht | 143 [1] | 127 | 112 |

Eine Bestätigung erhielt die angegebene Constitutionsformel noch durch den Umstand, dass bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid ein Diacetylproduct entsteht. Ausserdem erhielt ich bei Behandlung des Mesoweinsäurenitrils mit Kali und Benzoylchlorid nach der von Baumann[2] angegebenen Methode ein in Wasser unlösliches Benzoylproduct, dessen Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisiren aus Äther zu 67 bis 69° C. gefunden wurde. Auf eine nähere Untersuchung dieses Körpers bin ich nicht eingegangen.

### Diacetylmesoweinsäurenitril.

Nach mehrfachen Versuchen habe ich folgende Darstellungsmethode dieses Körpers am vortheilhaftesten befunden: Mesoweinsäurenitril wird in der zur Lösung gerade hinreichenden Menge Essigsäureanhydrid gelöst und durch einige Stunden im Wasserbade auf etwa 60° C. erwärmt. Die Lösung färbt sich hiebei dunkelgelb und liefert nach dem Abdunsten des Anhydrids eine zähflüssige Masse, welche beim Reiben

[1] In diesem Falle scheint der verwendete Äther nicht ganz trocken gewesen zu sein.

[2] Ber. d. d. chem. Ges. XIX, 3218.

mit dem Glasstabe unter starker Wärmeentbindung sogleich krystallinisch erstarrt. Löst man die Rohkrystallisation in Äther, so lässt sich die erhaltene Lösung durch Schütteln mit Thierkohle in der Kälte völlig entfärben und liefert beim allmäligen Abdunsten des Lösungsmittels farblose, glänzende, wohlausgebildete, prismenförmige Krystalle, die von allen gewöhnlichen Lösungsmitteln aufgenommen werden. Der Schmelzpunkt des reinen Körpers liegt bei 75—77° C. (corr.). Die Substanz besitzt schwach süssen Geschmack. Ihre Bildung erfolgt nahezu quantitativ; ich erhielt an reinem Producte 85 bis 90% der berechneten Menge.

Die Analysen stimmten mit den theoretischen Werthen annähernd überein:

1. 0·2030 *g* Substanz gaben 0·3654 *g* Kohlensäure und 0·0848 *g* Wasser.

2. 0·2059 *g* Substanz gaben 0·3718 *g* Kohlensäure und 0·0739 *g* Wasser.

3. 0·2193 *g* Substanz gaben bei 17·5° und 752 *mm* Druck 28·1 *cm*³ Stickstoff.

In 100 Theilen:

| | Berechnet für $C_8H_8N_2O_4$ | Gefunden 1. | 2. | 3. |
|---|---|---|---|---|
| C | 48·98 | 49·08 | 49·24 | — |
| H | 4·08 | 4·64 | 3·98 | — |
| N | 14·28 | — | — | 14·66 |

Besonders gut ausgebildete, schöne, massive Krystalle des Diacetylproductes wurden gewonnen, wenn eine ätherische oder essigsaure Lösung (Eisessig) langsam abdunsten gelassen wurde. Besonders aus letzterer Lösung bilden sich grosse, glasglänzende Tafeln, die nicht selten eine Länge bis zu 5 *mm* erlangen. Herr Hofrath v. Lang hatte die Güte, dieselben einer krystallographischen Bestimmung zu unterwerfen und theilt mir hierüber Folgendes mit:

»Krystallsystem rhombisch.

$$a : b : c = 0{\cdot}7150 : 1 : 0{\cdot}6809.$$

Die Krystalle sind tafelförmig durch das Vorherrschen der Flächen (100), welche durch die Flächen (010) und (111) begrenzt werden.«

Die beiden beschriebenen Substanzen, das Mesoweinsäurenitril und die Diacetylverbindung desselben erwiesen sich bei der Untersuchung im Lippich'schen Halbschattenapparate, wie zu erwarten war, als optisch inactiv. Hieraus ergab sich die Folgerung, dass hier das Nitril einer inactiven Weinsäure vorliege; es konnte also nur noch zweifelhaft sein, ob durch Verseifung mit Salzsäure Traubensäure oder Mesoweinsäure entstände.

**Bildung von Mesoweinsäure durch Einwirkung von Salzsäure.**

Wie eingangs erwähnt, hat Strecker bei der gleichzeitigen Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Glyoxal Traubensäure erhalten. Mein reines Nitril lieferte zu meinem Erstaunen nur Mesoweinsäure.

Behufs Gewinnung derselben habe ich 4 *g* des reinen Nitrils in wenig Wasser gelöst und mit 24 *g* einer 22procentigen Salzsäure versetzt. Nach fünfstündigem Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbade und weiterem dreistündigem Kochen auf dem Sandbade ist die Verseifung beendet. Die klare Lösung hatte sich hiebei dunkel gefärbt und entwickelte schon auf Zusatz von Kali stark Ammoniak. Behufs gänzlicher Entfernung der überschüssigen Salzsäure dampfte ich zur Trockne, nahm den Rückstand in Wasser auf und fällte die mit Silberoxyd behandelte Lösung mit basisch essigsaurem Blei. Das gut gewaschene, in Wasser suspendirte Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt und vom Schwefelblei befreit, gab ein Filtrat, welches sich durch Behandeln mit Thierkohle ganz entfärben liess. Aus der hinreichend concentrirten Lösung schieden sich schon nach kurzer Zeit Krusten ab, die aus kleinen, farblosen Krystallblättchen zusammengesetzt waren. Die Säure erwies sich als stickstofffrei, ausserordentlich leicht löslich in Wasser und gibt alle die charakteristischen Reactionen der Mesoweinsäure. Unter Anderem ist sie optisch inactiv, durch Gypswasser nicht fällbar, gibt ein leicht lösliches saures Kalisalz und enthält Krystallwasser. Die Analyse der zur Gewichtsconstanz getrockneten Säure ergab Werthe, die mit den aus der Formel $C_4H_6O_6$ gerechneten in völliger Übereinstimmung stehen.

welche Dessaignes[1] hierüber gemacht hat. Strecker kann aber auch, infolge der von ihm eingehaltenen Bereitungsweise, die Mesoweinsäure übersehen haben. Aus der sehr kurz gehaltenen Mittheilung ist nämlich zu folgern, dass Strecker zwei verschiedene Kalksalze bei der Aufarbeitung des verseiften Glyoxaldicyanhydrins erhalten haben dürfte, und zwar ein schwerlösliches, welches Strecker untersucht hat, das beim Neutralisiren der Lösung mit kohlensaurem Kalk ausgefallen ist, das in Essigsäure unlöslich war und demnach traubensauren Kalk vorstellte. Die essigsaure Lösung, die Strecker durch Extraction des Kalksalzes erhalten hat, könnte die Mesoweinsäure enthalten haben; denn frisch gefällter mesoweinsaurer Kalk ist vor seinem Übergang in die krystallinische Modification nach Przybytek[2] sehr leicht in Essigsäure löslich. Nachdem Strecker über die Ausbeuten keine Angaben macht, so ist eine endgiltige Entscheidung hierüber vorläufig nicht zu treffen.

### Untersuchung von C.

Nach dem Auskrystallisiren des Mesoweinsäurenitrils hinterblieb ein brauner Syrup, welcher noch Stickstoff enthielt und nach mehrwöchentlichem Stehen an der Luft oder im Vacuum über Schwefelsäure geringe Krystallmengen ausschied, die sich als Mesoweinsäurenitril erwiesen. Nach dem Entfernen derselben hinterblieb eine durchsichtige, dickflüssige Masse, die bei weiterem, mehrmonatlichem Stehen keine Veränderung zeigte. Da dieselbe aller Voraussicht nach noch Mesoweinsäurenitril enthält, eine gewinnbare Abscheidung desselben aber nicht mehr eintrat, so habe ich versucht, mit Hilfe der leicht zu reinigenden Acetylverbindung die Abtrennung durchzuführen. Zu diesem Behufe wurde die Masse in einer grossen Menge Essigsäureanhydrid, in dem sie sehr leicht löslich ist, aufgenommen (50 *g* Rückstand in etwa 200 $cm^3$ Essigsäureanhydrid). Diese Lösung wurde mehrere Stunden am Wasserbade auf etwa 60° erwärmt und hierauf durch

[1] Bull. de la soc. chim., 1865, III, 34.
[2] Ber. d. d. chem. Gesellsch., XVII, 1414.

Destillation im Vacuum vom Essigsäureanhydrid befreit. Die zurückbleibende, noch warme, dünnflüssige Masse wurde in circa 1 *l* Äther eingegossen, wodurch eine raschere Lösung bewirkt wird; der grösste Theil wird leicht vom Äther aufgenommen und bildet eine hellgelbe, klare Lösung; zugleich scheidet sich aber eine geringe Menge eines harzigen Productes aus. Aus der filtrirten Flüssigkeit resultirt nach dem Verjagen des Lösungsmittels eine ölige Masse, die nach mehrstündigem Stehen reichliche Mengen noch ziemlich gefärbter Krystalle ausschied. Diese haften so fest am Boden der Schale, dass die nicht krystallisirenden Mutterlaugen durch Abgiessen zum allergrössten Theil entfernt werden können. Es sei hier gleich erwähnt, dass sich aus diesen Laugen weitere Krystallmengen nicht abschieden. Desshalb habe ich versucht, durch Destillation einen isolirbaren Körper zu gewinnen. Dabei geht erstlich Essigsäure über und weiter ein dickliches Öl, welches bald krystallinisch erstarrt. Bei weitem der grösste Theil wird aber unter Bildung nicht condensirbarer gasiger Zersetzungsproducte total zersetzt. Die Krystalle erwiesen sich als ein Gemenge der beiden Acetylproducte.

Der letzte Rest der Laugen lässt sich von der Krystallmasse durch Pressen zwischen Papier mit Leichtigkeit abtrennen. Der Presskuchen bildet eine gelblichweisse Krystallmasse, welche sich in Äther schon in der Kälte ziemlich leicht löst. Nach dem Entfärben der Flüssigkeit mit Thierkohle erhält man beim Einengen schöne, farblose, nadelförmige Krystalle, die augenscheinlich verschieden von dem Diacetylmesoweinsäurenitril waren; wohl aber vermochte ich das Auftreten des letzteren Körpers in geringen Mengen auch hier nachzuweisen. Das neu erhaltene Product besass einen um 18° höheren Schmelzpunkt als das Diacetylmesoweinsäurenitril, hatte keinen süssen Geschmack und war etwas leichter löslich; hieraus geht hervor, dass ein neuer Körper vorliegt. Die durchgreifende Trennung der beiden Acetylproducte ist eine ziemlich mühevolle Arbeit, da die Löslichkeitsdifferenzen beider gering sind und eigentlich nur Äther zur Trennung Verwendung finden kann. Durch Einhaltung des folgenden Kunstgriffes ist es mir schliesslich gelungen, die Reindarstellung der Substanz vorzunehmen. Ich habe je 3 *g* des

Gemisches in der zur Lösung eben erforderlichen Menge Äther aufgenommen und die Lösung im partiellen Vacuum (circa 300 *mm* Druck) abgedunstet. Nunmehr schied sich, offenbar infolge der schwereren Löslichkeit, ein niedriger schmelzendes Gemenge beider Acetylproducte in undeutlich krystallisirten Formen am Rande der Schale aus, während sich auf dem Boden derselben schön ausgebildete, nadelförmige Krystalle absetzten, welche einen höheren Schmelzpunkt zeigten. Die Krystallfractionen von gleichem Schmelzpunkt, die ich bei Aufarbeitung vieler Partien erhielt, wurden vereint, wiederholt umkrystallisirt und in gleicher Weise wie früher getrennt, bis endlich bei weiterem Umkrystallisiren eine Veränderung des Schmelzpunktes nicht mehr eintrat. Dieser lag jetzt constant bei 97—98° C. (corr.).

Diese Substanz ist, wie aus den später zu beschreibenden Versuchen hervorgeht, unbedingt als

**Diacetyltraubensäurenitril**

zu bezeichnen. Sie bildet, nach dem angegebenen Verfahren gereinigt, völlig geschmacklose, prächtig glänzende, derbe Krystallnadeln, die in Wasser löslich sind. Aus concentrirter Essigsäure, in der es beim Erwärmen leicht löslich ist, krystallisirt es beim allmäligen Abdunsten in grossen Tafeln oder Prismen, die sehr gut ausgebildet sind und lebhaften Glasglanz besitzen.

Herr Hofrath v. Lang hatte abermals die grosse Güte, dieselben krystallographisch zu untersuchen:

»Krystallsystem monosymmetrisch.

$$a:b:c = 1\cdot2569:1:2\cdot6102$$
$$ac = 97°15'.$$

Die Krystalle sind Platten oder Prismen, je nachdem die Flächen (001) allein oder in Verbindung mit den Flächen (100) vorherrschend sind. Ausserdem wurden noch die Flächen (110) und untergeordneter die Flächen (011) beobachtet.«

Die Analyse dieser Verbindung ergab Zahlen, die in gewünschter Übereinstimmung mit den für die Formel $C_8H_8N_2O_4$ stehen.

1. 0·1866 *g* Substanz gaben 0·3323 *g* Kohlensäure und 0·0730 *g* Wasser.
2. 0·2445 *g* Substanz gaben 0·4402 *g* Kohlensäure und 0·0905 *g* Wasser.
3. 0·1962 *g* Substanz gaben bei 18° C. und 740·5 *mm* Druck 25·25 *cm*³ Stickstoff.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | | Berechnet für $C_8H_8N_2O_4$ |
|---|---|---|---|---|
| | 1. | 2. | 3. | |
| C | 48·56 | 49·10 | — | 48·98 |
| H | 4·34 | 4·11 | — | 4·08 |
| N | — | — | 14·44 | 14·28 |

Diese Zahlen stimmen, wie ersichtlich, mit den für das beschriebene Diacetylmesoweinsäurenitril berechneten überein. Bei der unzweifelhaften Verschiedenheit der beiden Körper, welche sich aus ihrem ganzen Verhalten ergibt, war hier nur an eine Isomerie zu denken. Die geringe Differenz in den Schmelzpunkten (21°) schien von Anfang an die Möglichkeit einer Polymerie auszuschliessen. In der That überzeugte ich mich durch die Bestimmung der Moleculargewichte beider Körper von der Richtigkeit dieser Annahme. Die Bestimmung wurde wieder mit Hilfe der Beckmann'schen Methode mit folgenden Resultaten vorgenommen.

| Substanz | Gewicht der Substanz | Lösungsmittel | Gewicht des Lösungsmittels | Siedepunktserhöhung | Gefundenes Moleculargewicht | Berechnetes Moleculargewicht |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. Diacetylmesoweinsäurenitril | 0·3942 *g* | Äther | 24 233 *g* | 0·162° C. | 210·9 | 196 |
| 2. Diacetyltraubensäurenitril | 0·3892 *g* | Äther | 24 042 *g* | 0·168° C. | 202·4 | |

Die beiden Acetylproducte erwiesen sich, wie vorauszusehen war, als optisch inactiv. Hieraus, sowie aus den oben angeführten Gründen, war es in hohem Grade wahrscheinlich, dass die zwei vorliegenden stereoisomeren Verbindungen sich zu einander verhalten würden, wie die spaltbare Modification der Weinsäure zur inactiven, nicht spaltbaren Form derselben.

Es war also zu erwarten, dass durch Verseifung des letzterhaltenen Productes Traubensäure entstehen müsse. Diese Voraussetzung hat sich denn auch vollkommen bestätigt.

**Bildung von Traubensäure durch Einwirkung von Salzsäure.**

Es wurden 6 *g* des reinen Acetylproductes mit 20·5 *g* 22procentiger Salzsäure versetzt und genau so behandelt, wie dies bei der Darstellung der Mesoweinsäure angegeben worden ist. Dabei wurde Gewicht darauf gelegt, die früher angegebene Dauer der Verseifung genau einzuhalten, um unter völlig gleichen Bedingungen zu arbeiten. Auch die Aufarbeitung des Reactionsproductes wurde in gleicher Weise vorgenommen. Nach dem Fällen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhielt ich beim Eindampfen der filtrirten Lösung schwach gelblich gefärbte Krystalle, welche durch Abpressen und einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser leicht völlig rein erhalten werden konnten.

Die Säure bildet glasglänzende, trikline Tafeln, die in Wasser weit schwerer löslich sind als Mesoweinsäure und welche Herr Hofrath v. Lang einer krystallographischen Untersuchung unterzog. Aus dieser ergibt sich die Identität dieser Substanz mit Traubensäure als völlige Gewissheit. Die Resultate dieser Messungen sind:

Gemessen wurden die Winkel:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $\left\{ pp' = 77°42' \right.$ | | 77°19' | gerechnet |
| $\left. p'b = 68\ 48 \right\}$ | | 69 15 | » |
| $\left\{ p'q' = 62 \right.$ | appr. | 62 35 | » |
| $\left. q'r' = 51\ 17 \right\}$ | | 51 53 | » |
| $p'q' = 72$ | appr. | 71 1 | » |
| $b'q' = 51\ 35$ | | 51 25 | » |
| $br' = 84\ 32$ | | 84 17 | » |

Rechnung und Bezeichnung nach Rammelsberg, II, 101.

Die erhaltene Traubensäure enthält Krystallwasser, welches bei 110° vollständig abgegeben wird, und gibt bei der Analyse die mit den berechneten Werthen der Traubensäure übereinstimmenden Zahlen:

0·2411 *g* Substanz gaben 0·2799 *g* Kohlensäure und 0·0842 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | Berechnet für $C_4H_6O_6$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C .......... | 32·00 | 31·66 |
| H .......... | 4·00 | 3·88 |

Folgende Resultate ergaben zwei bei etwas verschiedenen Temperaturen durchgeführte Krystallwasserbestimmungen:

1. 0·2697 *g* Substanz nahmen beim Trocknen bei 100° ab um 0·0286 *g*.
2. 0·3894 *g* Substanz nahmen beim Trocknen bei 110° ab um 0·0445 *g*.

| | Berechnet für $C_4H_8O_7$ | Gefunden I. | Gefunden II. |
|---|---|---|---|
| $H_2O$ ......... | 10·71 | 10·64 | 11·42 |

Weitere Belege für die Identität meiner Säure mit Traubensäure sind der Schmelzpunkt, den ich bei der lufttrockenen Substanz zu 196—199° C. gefunden habe, während die bei 100—110° getrocknete sich unter theilweiser Zersetzung bei 199—201° verflüssigte. Bischoff und Walden haben in der früher citirten Abhandlung auch den Schmelzpunkt der Traubensäure sehr sorgfältig ermittelt und fanden:

Spurenweises Erweichen: 200—203°.

Klar von Krystallen: 203—206·5°.

Die Säure gab, wie nicht anders zu erwarten, mit Gypswasser einen krystallinischen Niederschlag von traubensaurem Kalk, welcher in Essigsäure nicht, wohl aber in Salzsäure löslich war. Auch das saure Kalisalz zeigt die charakteristische Schwerlöslichkeit des sauren traubensauren Kalis.

Bei der Verseifung meines Diacetyltraubensäurenitrils habe ich die Traubensäure in einer 84procentigen Ausbeute erhalten. Dabei hat sich nicht die geringste Spur Mesoweinsäure gebildet, da die gesammte Säuremenge bis zum letzten Tropfen die bekannten triklinen Krystalltafeln lieferte.

---

Neben dem Diacetyltraubensäurenitril konnten weitere charakterisirbare Reactionsproducte aus (C) nicht isolirt werden.

Ebensowenig gelang die Abscheidung des Nitrils aus dieser Masse.

Ich habe daher versucht, aus dem Acetylproduct zum Traubensäurenitril zu gelangen. Da aber durch die Einwirkung schon ganz verdünnter Alkalien eine totale Zersetzung eintritt, mussten diese Versuche aufgegeben werden. Sowohl das freie Nitril, als auch das Acetylproduct geben nämlich bei Einwirkung von Alkalien sofort eine dunkelgelbe Lösung, welche schwach nach Ammoniak riecht.

Da ferner die Möglichkeit vorlag, dass das Traubensäurenitril bei Einwirkung von Blausäure auf Glyoxal nicht direct gebildet wurde, sondern erst durch Umlagerung aus dem Mesoweinsäurenitril hervorgegangen war, so habe ich sowohl mit dem Mesoweinsäurenitril, als auch mit dem Acetylproduct desselben Versuche unternommen, durch welche eine solche Umlagerung herbeigeführt werden sollte. Bei der grossen Empfindlichkeit des Nitrils für Wasser und Säuren konnten die Versuche nur mit alkoholischen und ätherischen Lösungen ausgeführt werden. Aber selbst durch anhaltendes Erhitzen einer concentrirten ätherischen Lösung auf 100° oder durch Erhitzen einer mit alkoholischer Blausäure versetzten Lösung trat eine Verwandlung des Mesoweinsäurenitrils in Traubensäurenitril nicht ein. Der grösste Theil der Substanz blieb unverändert und konnte wieder gewonnen werden, während ein kleiner Theil eine tiefergehende Zersetzung erlitt.

Auch das Diacetyltraubensäurenitril konnte nicht umgelagert werden. Weder beim Erhitzen desselben mit Essigsäureanhydrid, noch durch Erhitzen dieser Lösung unter Zugabe von Acetylchlorid auf 100—130° erhielt ich ein positives Resultat. Eine Umlagerung war niemals zu beobachten, da aus den Lösungen das Acetylproduct unverändert wieder gewonnen werden konnte. Andere Substanzen konnten begreiflicherweise bei der Zersetzlichkeit dieser Cyanproducte nicht in Verwendung gezogen werden.

Diese negativen Versuche haben insofern ein Interesse, als durch sie der Beweis erbracht ist, dass das Diacetyltraubensäurenitril, welches aus der Masse C erhalten wurde, nicht erst bei der Acetylirung durch Umlagerung entstanden ist. Das

Nitril der Traubensäure muss demnach in der Masse *C* fertig gebildet enthalten gewesen sein und dürfte sich durch freiwillige Umlagerung des primär gebildeten Mesoweinsäurenitrils beim langen Stehen gebildet haben. Für diese Annahme spricht der Umstand, dass ich bei der Aufarbeitung der Laugen *C*, die frisch dargestellt waren, das Acetylproduct des Traubensäurenitrils nicht isoliren konnte. Eine Umlagerung der Mesoweinsäure in Traubensäure, allerdings bei höherer Temperatur, hat bereits Jungfleisch[1] erwähnt; man kann nun recht gut die Annahme machen, dass die labileren Cyanverbindungen sich leichter, also schon bei gewöhnlicher Temperatur in einander umwandeln.

Die von meinen und Strecker's Beobachtungen vollkommen differenten Angaben Schöyen's dürften wohl darauf zurückzuführen sein, dass Schöyen sein Reactionsproduct nicht zu reinigen vermochte. Aller Wahrscheinlichkeit nach dürfte die Glycoweinsäure Schöyen's ein Gemisch von Glycolsäure mit wenig Mesoweinsäure gewesen sein. Die Löslichkeitsverhältnisse der Salze, die er anführt, zeigen theilweise Übereinstimmung mit den Löslichkeitsverhältnissen der mesoweinsauren Salze. Schöyen hat die Verseifung des Additionsproductes des Glyoxals mit Cyanwasserstoff mit Hilfe von Ätzbaryt oder Ätzkali durchgeführt. Da in diesen Lösungen gewiss noch unverändertes Glyoxal enthalten war, welches bei dieser Behandlungsweise unbedingt in Glycolsäure übergehen musste, so erhielt Schöyen bei der Fällung mit Blei einen Niederschlag, in welchem Glycolsäure und Mesoweinsäure enthalten waren, da auch glycolsaures Blei (basisch) in Wasser unlöslich ist. Eben dieser Glycolsäuregehalt war auch Ursache, dass Schöyen seine freie Säure kaum zur Krystallisation zu bringen vermochte.

In den dickflüssigen Laugen *C*, die, wie oben angegeben, trotz mehrmonatlichem Stehen nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten, ist auch noch viel unverändertes Glyoxal vorhanden. Man kann sich hievon leicht Überzeugung verschaffen durch die Einwirkung von Phenylhydrazin. Versetzt man eine

[1] Ber. d. d. chem. Gesellsch., V, 985.

wässerige Lösung der Mutterlaugen *C* mit salzsaurem Phenylhydrazin und essigsaurem Natron, wie dies Pickel[1] angibt, so fällt beim gelinden Erwärmen eine reichliche Menge des krystallisirten Glyoxaldiphenylhydrazons aus, welches nach dem Umkrystallisiren aus concentrirtem Alkohol alle die angegebenen Eigenschaften zeigte und einen Schmelzpunkt von 167—169° besass (Pickel gibt denselben zu 169—170° C. an). Ebenso ist auch die salzsaure Verbindung dieses Hydrazons identisch mit dem von Pickel erhaltenen, da dasselbe bei 155 bis 156° C. schmolz.

---

Was schliesslich die gleich anfangs erwähnte Ausscheidung *A* angeht, die äusserst hygroskopisch ist, so will ich nur erwähnen, dass aus derselben charakterisirbare Producte nicht zu erhalten waren. Ich konnte nur ermitteln, dass dieselbe stickstoffhältig ist und kein Glyoxal enthält.

---

Ich erfülle zum Schlusse die angenehme Pflicht, Herrn Hofrath v. Lang, sowie Herrn Adolf Stengel meinen verbindlichsten Dank auszusprechen. Die beiden Herren haben die krystallographische Bestimmung meiner Substanzen in ausserordentlich liebenswürdiger Weise übernommen und durchgeführt.

Weiterhin sei es mir auch gestattet, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Weidel, der mir im Laufe dieser Arbeit zu jeder Zeit Förderung angedeihen liess, an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

---

[1] Ann. d. Chem. u. Pharm., 232, 231.

# Zur Kenntniss der Überwallungsharze

(II. Abhandlung)

von

Dr. **Max Bamberger.**

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Mit 1 Textfigur.)

Vor längerer Zeit habe ich[1] in dem von J. Wiesner aufgefundenen Überwallungsharz der Schwarzföhre (*Pinus Laricio* Poir.) circa 4% Kaffeesäure und circa 1% Ferulasäure, sowie geringe Mengen von Vanillin nachgewiesen. Die Untersuchung dieses so interessanten Rohproductes wurde nun wieder aufgenommen, und es mag zunächst bemerkt werden, dass sich dasselbe durch Äther in zwei verschiedene Harze zerlegen lässt, von denen das eine, das ich mit α bezeichnen will, in Äther löslich, das andere β darin unlöslich ist.

Die Ausbeute an α-Harz beträgt 80%, die an β-Harz 20%. Um diese Trennung des Rohharzes in die zwei genannten Theile auszuführen, wurde dasselbe mit Äther übergossen und längere Zeit damit in Berührung gelassen. Nach etwa 24stündigem Stehen wurde filtrirt und das Ungelöste mehreremale mit Äther ausgewaschen.

Nach dem Abdestilliren des Äthers wurde der Rückstand in Alkohol gelöst und die Lösung in mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen, wobei sich das α-Harz in weissen Flocken, die sich nach kurzer Zeit roth färbten, ausschied.

---

[1] Monatshefte für Chemie, XII. 441.

Die eben genannten Operationen wurden öfters wiederholt, um das Rohharz möglichst frei von den Eingangs erwähnten Säuren und dem Vanillin zu bekommen.

Das α-Harz stellt ein röthlichweisses amorphes Pulver dar, das leicht löslich in verdünnter Kalilauge, Benzol und Toluol ist. In concentrirter Schwefelsäure löste es sich mit braunrother Farbe. Die Methylzahl beträgt als Mittel von drei Bestimmungen 33.

Das in Äther unlösliche Harz wurde in Alkohol gelöst, von den holzigen Bestandtheilen abfiltrirt und ebenfalls durch Eingiessen in mit Salzsäure angesäuertes Wasser ausgefällt. Das β-Harz ist ein röthlichweisses Pulver, das löslich in verdünnter Kalilauge, unlöslich in Benzol und Toluol ist. Die Methylzahl desselben ist 62. Durch Salzsäure wird das Harz oder die alkoholische Lösung desselben zuerst grün, dann violett gefärbt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit intensiv rother Farbe und gibt auch eine starke Phloroglucinreaction.

Löst man das α-Harz in verdünnter Kalilauge und fügt zu der braunen Lösung concentrirte Lauge, so erhält man einen braunen Niederschlag, der sich beim Erwärmen der Flüssigkeit wieder löst und beim Erkalten sich in Form von weissen Nädelchen ausscheidet. Ein Vorversuch ergab, dass diese Krystalle sehr schwer in Alkohol löslich sind, ein Umstand, der die Reinigung dieses Körpers sehr vereinfachte.

Um diesen krystallinischen Körper in möglichst kurzer Zeit analysenrein zu erhalten, hat es sich nun als für das Beste erwiesen, das α-Harz in verdünntem Alkohol (1:1) zu lösen und hiezu so viel festes Ätzkali zu geben, dass sich ein dicker Brei der herausgefallenen Verbindung bildet. Durch Erhitzen der Flüssigkeit löst sich der Niederschlag wieder auf. Nach dem Erkalten ist die braune Lauge zu einem Krystallbrei erstarrt, der durch ein mit pergamentirter Spitze versehenes Filter von der Mutterlauge getrennt wurde. Die Krystalle wurden wiederholt mit Alkohol gewaschen, hierauf abermals in Wasser gelöst, durch Hinzugabe von Ätzkali die Verbindung wieder ausgefällt, abfiltrirt, gewaschen, und diese Operationen etwa zehnmal wiederholt.

Man erhält so einen blendend weissen Körper, der, um die letzten Spuren von Kalilauge zu entfernen, noch mehreremale mit Alkohol ausgekocht wurde. Die von dieser Verbindung abfiltrirte braune Mutterlauge wurde nochmals mit concentrirter Lauge behandelt und noch erhebliche Mengen der krystallisirten Substanz erhalten. Letztere ist als die Kaliumverbindung eines später näher zu beschreibenden Körpers anzusehen und wird in einer Ausbeute von circa 16% erhalten.

Spätere Versuche zeigten, dass, um zu dieser krystallisirten Kaliumverbindung zu gelangen, es nicht nothwendig ist, das Überwallungsharz zuerst in α- und β-Harz zu zerlegen, sondern dass man gleich vom Rohharz ausgehen kann.

Die früher beschriebene Methode der Gewinnung der Kaliumverbindung wurde von Miller[1] bei der Untersuchung des Storax angewendet. Lüdy[2] erzielte damit sehr schöne Resultate bei der Untersuchung des Sumatra- und Siambenzoë.

Durch Zersetzen der wässerigen Lösung der Kaliumverbindung mit Salzsäure erhält man einen weissen Körper, der schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr weich ist und sich zu Fäden ausziehen lässt.

Es hat sich als vortheilhaft gezeigt, die Lösung der Kaliumverbindung auf 3—4° abzukühlen und dann erst zu fällen, da sonst die herausfallende Verbindung harzartig zusammenbackt und dann nur unvollständig auszuwaschen ist. Aus der abgekühlten Lösung fällt das Pinoresinol, wie ich die Substanz nennen will, pulverig heraus. Es stellt nach dem Auswaschen und Trocknen ein weisses Pulver dar, das sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Toluol, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigäther, Eisessig, Petroleum, sehr schwer in Wasser und Petroleumäther löst. Beim Verdunsten einer solchen Lösung hinterbleibt stets eine amorphe Masse.

Löst man das Pinoresinol in verdünntem Alkohol, so krystallisirt es nach wochenlangem Stehen daraus in dicken Drusen, die zwischen 80—90° schmelzen. Auch durch Auflösen der Kaliumverbindung desselben (Pinoresinolkalium) in sehr viel

---

[1] Annalen der Chem. und Pharm., 188, 207.

[2] Arch. Pharm., 231, 43 und 461.

Wasser und Fällen mit Salzsäure kann man es krystallisirt erhalten, da es sich aus der sehr verdünnten wässerigen Lösung nicht sofort, sondern erst nach einigen Stunden ausscheidet.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Pinoresinol mit intensiver rother Farbe. Salzsäure löst es sehr leicht auf, nach ganz kurzer Zeit scheidet sich ein weisser Körper aus, der beim Erhitzen braun wird.

Ich habe von dem Pinoresinol vier Analysen ausgeführt, und zwar mit Material von verschiedener Darstellung. Leider genügte die Menge der krystallisirten Substanz nicht, um auch von dieser eine Verbrennung zu machen.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab nachstehende Resultate:

I. 0·35 *g* Substanz gaben 0·8446 *g* Kohlensäure und 0·186 *g* Wasser.

II. 0·4178 *g* Substanz gaben 0·996 *g* Kohlensäure und 0·2118 *g* Wasser.

III. 0·4056 *g* Substanz gaben 0·9738 *g* Kohlensäure und 0·2072 *g* Wasser.

IV. 0·383 *g* Substanz gaben 0·9194 *g* Kohlensäure und 0·2006 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | | |
|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | IV. |
| C | 65·80 | 65·01 | 65·42 | 65·46 |
| H | 5·91 | 5·64 | 5·67 | 5·81 |

Aus dem Mittel dieser Zahlen lässt sich die einfachste Formel $C_9H_9O_3$ berechnen:

| | Gefunden im Mittel | Berechnet für $C_9H_9O_3$ |
|---|---|---|
| C | 65·42 | 65·45 |
| H | 5·75 | 5·45 |

Die Bestimmung der Moleculargrösse wurde nach der Raoult'schen Methode mit dem Depressimeter von Eykman ausgeführt.

Als Lösungsmittel wurde synthetisches Phenol verwendet. (Constante 76.)

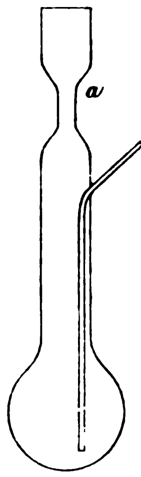
| | Gewicht des Lösungsmittels | Gewicht der Substanz | Concentration | Depression | Gefundenes Mol.-Gew. | Berechnetes Mol.-Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 18·268 | 0·646 | 3·536 | 0·825° | 325 | 330 |
| 2. | 18·4902 | 1·1094 | 5·999 | 1·39° | 328 | |

Da die früher aufgestellte einfachste Formel $C_9H_9O_3$ das Moleculargewicht 165 hat, die Moleculargewichtsbestimmung aber das Doppelte verlangt, so kommt dem Pinoresinol die Formel $C_{18}H_{18}O_6$ zu.

**Bestimmung der Methylzahl im Pinoresinol.**

Die Bestimmungen wurden nach dem Zeisel'schen Verfahren mit dem Apparate von Benedikt ausgeführt.

Dieser verwendet bei den Methoxylbestimmungen ein Kölbchen, dessen Form aus beistehender Zeichnung zu ersehen ist.




Die durch den Kork gehende Glasröhre des Methoxylapparates wird lose in die Einschnürung bei *a* geschoben und kann nach dem Erkalten des Kölbchens am Schluss des Versuches wieder herausgezogen werden.

Durch diese Anordnung wird der Kork nicht im Geringsten angegriffen. Bei der älteren Form des Kölbchens, wo zwei Korke nöthig waren, litten diese durch die Jodwasserstoffsäure, und es konnten kleine Fehler entstehen, da ja der Kork die Methylzahl 24 hat.

Die vorgenommenen Bestimmungen der Methylzahlen ergaben nachstehende Resultate, wobei zu bemerken kommt, dass die unter Nr. IV verzeichneten Zahlen mit einer Substanz erhalten wurden, die in krystallisirtem Zustande sich befand.

I. 0·366 *g* Substanz gaben 0·470 *g* Jodsilber.
II. 0·5326 *g* Substanz gaben 0·6786 *g* Jodsilber.
III. 0·333 *g* Substanz gaben 0·418 *g* Jodsilber.
IV. 0·1336 *g* Substanz gaben 0·173 *g* Jodsilber.

Hieraus folgt, dass 1000 Theile der Substanz enthalten:

| | I | II | III | IV |
|---|---|---|---|---|
| $CH_3$ ....... | 82·0 | 81·5 | 80·1 | 82·6 |

entsprechend der Formel $C_{16}H_{12}O_6(CH_3)_2$, welche 90·9 verlangt.

Wenn auch die gefundenen Methylzahlen mit den berechneten nicht besonders gut stimmen, so ist man doch durch dieselben genöthigt, zwei Methylgruppen im Pinoresinol anzunehmen.

Die Jodzahl der Substanz beträgt: Gefunden 71%, berechnet 76%. Es addirt also dass Pinoresinol zwei Atome Jod.

Die Säurezahl lässt sich nicht bestimmen, da die alkoholische Lösung des Pinoresinols dunkelbraun gefärbt ist und daher die Übergangsfarbe nicht sichtbar ist.

Das Pinoresinol gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, die bald verschwindet, in wässeriger Lösung einen schmutzig weissen Niederschlag. Bleiacetat erzeugt in der wässerigen Lösung einen weissen Niederschlag, der sich in heissem Wasser löst und sich aus demselben in schönen sternförmig gruppirten Nadeln ausscheidet.

Concentrirte Salpetersäure oxydirt das Pinoresinol äusserst heftig. Verdünnte Säure (1 : 1) verwandelt es in eine braune Masse, die nicht krystallisirt werden könnte.

### Pinoresinolkalium.

Die Darstellung desselben wurde bereits früher besprochen. Das Pinoresinolkalium ist in kaltem Wasser leicht löslich, ebenso in Methylalkohol, fast ganz unlöslich aber in Alkohol. Die Kaliumverbindung zersetzt sich leicht beim Trocknen und ist dann in Wasser nicht mehr vollständig löslich. Aus der wässerigen Lösung scheidet sich beim Einleiten von Kohlensäure oder Zugabe von Mineralsäuren das Pinoresinol aus.

Um in der Kaliumverbindung das Kalium zu bestimmen, wurde die bei 120° getrocknete Substanz in einem Platintiegel verascht, die Asche mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und das Kalium als Kaliumsulfat gewogen.

I. 0·4096 *g* Substanz gaben 0·161 *g* Kaliumsulfat.
II. 0·8878 *g* Substanz gaben 0·3404 *g* Kaliumsulfat.
III. 1·0742 *g* Substanz gaben 0·5046 *g* Kaliumsulfat.
IV. 0·907 *g* Substanz gaben 0·353 *g* Kaliumsulfat.
V. 0·7918 *g* Substanz gaben 0·2998 *g* Kaliumsulfat.

In 100 Theilen:

| | I | II | III | IV | V | $C_{18}H_{16}O_6K_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| K.... | 17·60 | 17·18 | 17·40 | 16·88 | 17·08 | 19·21 |

Die für das Kalium gefundenen Resultate weichen ziemlich viel von den berechneten ab, was auf die Zersetzung der Verbindung beim Trocknen zurückzuführen ist. Jedenfalls stimmen aber diese Zahlen viel eher auf eine Dikaliumverbindung als für eine Monokaliumverbindung, die 10·56% K verlangt.

Die Wasserbestimmung im Pinoresinolkalium wurde durch Trocknen desselben bei 120° vorgenommen.

I. 0·4784 *g* Substanz verloren bei 120° 0·0694 *g* Wasser.
II. 1·0576 *g* Substanz verloren bei 120° 0·1522 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | I | II | $C_{18}H_{16}O_6K_2 + 4H_2O$ |
|---|---|---|---|
| $H_2O$...... | 14·50 | 14·38 | 15·06 |

Die Verbrennung der bei 120° getrockneten Kaliumverbindung wurde mit Bleichromat vorgenommen.

0·3164 *g* Substanz gaben 0·614 *g* Kohlensäure und 0·132 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | | $C_{18}H_{16}O_6K_2$ |
|---|---|---|
| C........ | 52·86 | 53·21 |
| H........ | 4·63 | 3·94 |

Ausserdem wurde die Methylzahl des Pinoresinolkaliums bestimmt.

0·1598 *g* Substanz gaben 0·1722 *g* Jodsilber.

In 1000 Theilen:

| | | $\underbrace{C_{16}H_{10}O_6K_2(CH_3)_2}$ |
|---|---|---|
| $CH_3$ | .......69 | 73·8 |

Durch Fällen einer wässerigen Lösung des Pinoresinolkaliums mit Calciumchlorid erhält man einen weissen, in Wasser unlöslichen Niederschlag. Derselbe wurde abfiltrirt, gut ausgewaschen und bei 120° getrocknet.

Die Calciumbestimmung ergab:

1·0368 *g* Substanz gaben 0·355 *g* Calciumsulfat.

In 100 Theilen:

| | | $\underbrace{C_{18}H_{16}O_6Ca}$ |
|---|---|---|
| Ca | ........10·07 | 10·87 |

Die wässerige Lösung der Kaliumverbindung gibt mit Silbernitrat versetzt einen hellgelben Niederschlag, der sich nach ganz kurzer Zeit schwarz färbt.

Um über die Verkettung der Sauerstoffatome Aufschluss zu erhalten, versuchte ich die Darstellung eines Oximes und eines Hydrazones, erhielt aber in beiden Fällen ein negatives Resultat. Dasselbe war bei der Bestimmung der Carbonylzahl nach Strache[1] der Fall. (Die Carbonylzahl des rohen Überwallungsharzes beträgt 1·04 und dürfte wohl auf das Vorhandensein von Vanillin zurückzuführen sein.)

Um zu ermitteln, ob im Pinoresinol freie Hydroxylgruppen vorhanden sind, versuchte ich zunächst ein Acetylproduct herzustellen.

### Acetylpinoresinol.

5 *g* Pinoresinol wurden mit 25 *g* Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 20 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das Reactionsproduct wurde dann in Wasser gegossen und einige

[1] Monatshefte für Chemie, XII, 524.

Stunden mit demselben in Berührung gelassen. Es schied sich ein hellgefärbtes Öl ab, das nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrte. Die Krystalle wurden abfiltrirt, gut gewaschen und dann aus Eisessig umkrystallisirt. Das Acetylproduct krystallisirt in feinen weissen Nadeln, die bei 164° schmelzen. Es löst sich in Alkohol und Benzol und kann durch alkoholische Kalilauge verseift werden. In kalter Kalilauge ist es unlöslich.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab nachstehendes Resultat:

I. 0·3472 *g* Substanz gaben 0·8114 *g* Kohlensäure und 0·175 *g* Wasser.

II. 0·35 *g* Substanz gaben 0·817 *g* Kohlensäure und 0·173 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | I. | II. | $C_{18}H_{16}O_6(C_2H_3O)_2$ |
|---|---|---|---|
| C | 63·73 | 63·65 | 63·76 |
| H | 5·62 | 5·49 | 5·31 |

Ausserdem wurde noch die Methylzahl des Acetylproductes bestimmt.

0·3458 *g* Substanz gaben 0·355 *g* Jodsilber.

In 1000 Theilen:

| | | $C_{16}H_{10}O_6(C_2H_3O)_2(CH_3)_2$ |
|---|---|---|
| $CH_3$ | 65·5 | 72·4 |

Es dürften also zwei Acetyle in das Pinoresinol eingetreten sein, woraus auf die Gegenwart von zwei Hydroxylgruppen in demselben zu schliessen wäre. Um dies noch mehr zu erhärten, wurde das Benzoylderivat nach der Methode von Baumann[1] dargestellt.

### Benzoylpinoresinol.

2·5 *g* Pinoresinolkalium wurden in wenig Wasser gelöst, hierauf 2 *g* Ätznatron und 3·5 *g* Benzoylchlorid hinzugefügt

[1] Berliner Berichte, 19, 3218.

und diese Mischung gut durchgeschüttelt. Es schied sich ein weisser Körper ab, der abfiltrirt, mit verdünnter Natronlauge gut gewaschen und dreimal aus Eisessig umkrystallisirt wurde. Aus diesem scheidet sich die Verbindung in kurzen Prismen ab, die bei 160° schmelzen.

Die Substanz ist unlöslich in Kalilauge, sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Benzol.

Bei der Analyse lieferte der Körper folgende Zahlen:

I. 0·370 *g* Substanz gaben 0·9626 *g* Kohlensäure und 0·1718 *g* Wasser.

II. 0·388 *g* Substanz gaben 1·012 *g* Kohlensäure und 0·1732 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | I. | II. | $C_{18}H_{16}O_6(C_7H_5O)_2$ |
|---|---|---|---|
| C ........ | 70·95 | 71·10 | 71·37 |
| H ........ | 5·15 | 4·95 | 4·83 |

Die Methylzahl des Benzoylproductes hat nachstehenden Werth:

0·427 *g* Substanz gaben 0·3428 *g* Jodsilber.

In 1000 Theilen:

| | | $C_{16}H_{10}O_6(C_7H_5O)_2(CH_3)_2$ |
|---|---|---|
| $CH_3$ ...... | 51·2· | 55·7 |

Aus der Analyse geht hervor, dass die analysirte Substanz ein Dibenzoylpinoresinol ist.

Nachdem das Pinoresinol zwei freie Hydroxylgruppen besitzt, musste sich auch ein Dimethyläther desselben herstellen lassen.

**Dimethylpinoresinol.**

Um diesen Äther herzustellen, wurde die Kaliumverbindung in Methylalkohol gelöst und mit Kalihydrat und Jodmethyl zwei Tage am Rückflusskühler gekocht. Das Reactionsproduct wurde von dem Methylalkohol durch Abdestilliren getrennt, der Rückstand mit verdünntem Alkohol aufgenommen und die Lösung in mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen. Es

schied sich zunächst ein braunes öliges Product ab, das sehr bald krystallinisch erstarrte. Um dasselbe zu reinigen, wurde es in Äther gelöst und mit sehr verdünnter Kalilauge geschüttelt, um etwa unangegriffenes Pinoresinol zu entfernen. Nach dem Abdestilliren des Äthers wurde der Rückstand mit Alkohol aufgenommen und so viel Wasser zur kalten Lösung gegeben, dass selbe anfing sich zu trüben. Nach kurzer Zeit erstarrte die ganze Masse zu einem krystallinischen Brei, der abgesaugt und dann nochmals aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Aus concentrirtem Alkohol scheidet sich die Substanz in sehr schönen, perlmutterartig glänzenden Blättchen ab, die bei 94° schmelzen.

Der Methyläther ist sehr leicht löslich in Benzol und lässt sich aus dieser Lösung durch Petroleumäther in sehr schönen, glänzenden Blättchen abscheiden. In kalter, wie heisser Kalilauge ist er schwer löslich.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

I. 0·3742 *g* Substanz gaben 0·905 *g* Kohlensäure und 0·205 *g* Wasser.

II. 0·405 *g* Substanz gaben 0·98 *g* Kohlensäure und 0·2212 *g* Wasser.

III. 0·3922 *g* Substanz gaben 0·95 *g* Kohlensäure und 0·214 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | I. | II. | III. | $C_{18}H_{16}O_6(CH_3)_2$ |
|---|---|---|---|---|
| C | 66·00 | 66·00 | 66·06 | 67·04 |
| H | 6·08 | 6·06 | 6·06 | 6·14 |

Die Bestimmung der Methylzahl ergab:

I. 0·1814 *g* Substanz gaben 0·4126 *g* Jodsilber.

II. 0·5484 *g* Substanz gaben 1·2756 *g* Jodsilber.

In 1000 Theilen:

| | I. | II. | $C_{16}H_{10}O_6(CH_3)_4$ |
|---|---|---|---|
| $CH_3$ | 148 | 149 | 164 |

Diese Resultate berechtigen wohl im Molekül des früher beschriebenen Äthers vier Methoxylgruppen anzunehmen, nach-

dem zwei Methoxylgruppen bereits im Pinoresinol enthalten sind und zwei weitere Gruppen bei der Behandlung mit Jodmethyl eintraten.

Obwohl ich grosse Sorgfalt auf Reindarstellung des Methyläthers verwandte, ist es mir nicht gelungen, ein Präparat zu erhalten, das besser stimmende Zahlen gab.

Goldschmiedt und v. Hemmelmayr[1] geben in ihrer Arbeit über das Scoparin ebenfalls an, dass sie einige Substanzen in den Händen hatten, die nicht gut stimmende Methylzahlen gaben. Zieht man in Betracht, dass die Methylzahl im Pinoresinol von der berechneten um 9 abweicht, so würde sich durch Hinzurechnung dieser Zahl zu der Methylzahl des Methyläthers eine bessere Übereinstimmung derselben mit der berechneten ergeben.

### Reduction des Pinoresinols.

Pinoresinol wurde in verdünnter Natronlauge gelöst, Natriumamalgam eingetragen und längere Zeit am Wasserbade erwärmt. Zur Lösung wurde Salzsäure gegeben, wodurch sich ein flockiger Niederschlag ausschied, der trotz des Abkühlens der Lösung harzartig zusammenbackte. Das Hydroproduct stellt ein weisses Pulver dar, das sich in Alkohol leicht, viel schwerer in Wasser löst. Die Verbrennung gab keine für die Formel $C_{18}H_{20}O_6$ gut stimmende Resultate. Ich werde eine neue Partie des Hydroproductes herstellen und darin die Jodzahl bestimmen.

---

Nach den bisher mitgetheilten Beobachtungen kann über die chemische Natur des Pinoresinols Nachfolgendes gesagt werden:

Die Molecularformel ist $C_{18}H_{18}O_6$, in welcher zwei Methoxylgruppen nachgewiesen sind.

Das Pinoresinol ist keine Säure, sondern ist als ein Alkohol oder als ein Phenol anzusprechen.

Die Anwesenheit von zwei freien Hydroxylgruppen wurde durch die Existenz der Dikaliumverbindung, des Diacetyl-

[1] Monatshefte für Chemie, XV, 316.

Dibenzoylproductes, sowie des Dimethyläthers mit einiger Sicherheit festgestellt. Man kann demnach auch obige Formel wie folgt schreiben:

$$C_{16}H_{10}O_2(OH)_2(OCH_3)_2.$$

---

Wenn man die Mutterlaugen, die bei der Bereitung des Pinoresinolkaliums erhalten werden, mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich ein braunes Harz ab, das sich leicht in Alkohol und verdünnter Kalilauge löst.

Versetzt man die alkoholische Lösung mit festem Kaliumhydroxyd, so scheidet sich keine Kaliumverbindung aus, wohl aber wenn man anstatt der alkoholischen Lösung die Lösung des Harzes in verdünntem Ätzkali nimmt.

Die so erhaltene Kaliumverbindung stellt eine braune schmierige Masse vor, die sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich ist. Salzsäure fällt aus der wässerigen Lösung ein gelbes Harz, das gerbstoffartige Eigenschaften hat. Die mit Wasser verdünnte alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid braunroth, durch essigsaures Blei hellbraun, durch Kaliumbichromat rothbraun gefällt. Auch Leimlösung erzeugt in der verdünnten alkoholischen Lösung einen Niederschlag.

Um zu sehen ob die im Überwallungsharze aufgefundene Kaffeesäure und Ferulasäure vielleicht zum Theil in ätherartiger Bindung mit dem Pinoresinol wären, reinigte ich zunächst das eingangs besprochene $\alpha$-Harz in der Weise, dass ich die ätherische Lösung desselben wiederholt mit $^1/_4$ % Sodalösung schüttelte. Nach öfterem Schütteln mit Wasser wurde der Äther abdestillirt. (Nachdem die Sodalösung so verdünnt genommen wurde, war eine Verseifung etwa vorhandener Ester nicht zu befürchten.) Das vom Äther befreite Harz färbte sich nach einigen Secunden intensiv violett. Dasselbe wurde nun viele Stunden mit verdünnter alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler gekocht, der Alkohol hierauf abdestillirt und die siedende wässerige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Nach dem Abfiltriren des herausgefallenen Harzes wurde das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt. Ich erhielt eine geringe Menge eines krystallisirten Productes, dessen wässerige Lösung durch Eisen-

chlorid grasgrün gefärbt wurde, durch essigsaures Blei entstand ein gelber Niederschlag.

Diese Reactionen würden auf Kaffeesäure weisen; die Quantität der krystallisirten Substanz war leider so gering, dass an eine nähere Untersuchung derselben nicht gedacht werden konnte.

Nachdem bei der Verseifung des von den freien Säuren befreiten Harzes nur so geringe Mengen einer Säure entstanden, muss wohl dass Pinoresinol zum grössten Theile frei im Überwallungsharze vorhanden sein, ebenso die Kaffeesäure und Ferulasäure.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

---

# Über die Einwirkung von Jod und Kalilauge auf Harnsäure

von

**Ernst Bryk.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

Das mannigfache Verhalten, das die Harnsäure gegenüber den meisten Oxydationsmitteln an den Tag legt, hat seit Anfang dieses Jahrhunderts gar manchen Chemiker oder Physiologen veranlasst, die Oxydation der Harnsäure zu studiren.

Den Anfang in dieser Reihe der Forscher macht Gasparo Brugnatelli,[1] der im Jahre 1817 durch Einwirkung von Salpetersäure, Chlor, Brom oder Jod einen von ihm »erythrische Säure« benannten, von Liebig[2] aber mit dem Alloxan identificirten Körper erhielt. Kurze Zeit darauf entdeckte Prout[3] die Murexidreaction der Harnsäure.

Im Jahre 1838 führten Liebig[4] und Wöhler[4] ihre epochemachende Arbeit über die Oxydation der Harnsäure aus und leiteten so das Studium der Harnsäure in rationellere Bahnen. Es gelang ihnen dabei, mit Bleisuperoxyd[5] Allantoïn und

---

[1] Ann. de chim., 2. série, t. 8, p. 201 und Schweig. Zeitschr. f. Ph. u. Ch. 24, S. 308.

[2] Ann. 26, S. 241.

[3] Ann. de chim., l. c.

[4] Ann. 26, S. 241.

[5] An Stelle des Bleisuperoxydes verwendete Wheeler (Zeitschr. f. Ch., 1866, S. 746) Braunstein mit Erfolg. Nach Pelouze (Ann., 99, S. 217) bildet sich mit $PbO_2$ auch etwas Allantursäure.

Harnstoff, mit Salpetersäure je nach ihrer Concentration und der Operationstemperatur Alloxantin, Alloxan, Parabansäure zu erhalten. Die Methode der Alloxandarstellung wurde modificirt von Gregory[1] und Schlieper.[2] Bei einer Darstellung des Alloxans mittelst Salpetersäure erhielt der letztere auch saures hydurilsaures Ammonium, ohne dass es ihm gelingen konnte, diesen Körper noch ein zweitesmal darzustellen. Derselbe Forscher stellte auch das Alloxan mittelst Kaliumchlorat und Salzsäure dar, während durch dieselben Oxydationsmittel Laurent und Gerhardt[3] zur Parabansäure gelangten.

Schlieper[4] untersuchte auch die Oxydation der Harnsäure in alkalischer Lösung, und zwar mittelst Ferridcyankalium. Die Körper, die er dabei erhielt, waren Allantoïn und Lantanursäure neben Harnstoff.

Bei der Einwirkung des Broms auf die Harnsäure konnte Hardy[5] Alloxan neben Harnstoff erhalten. Als Nebenproducte treten Parabansäure und Oxalsäure auf. Darauf gründete Magnier[6] eine Darstellung der Parabansäure. Diese letztere hat übrigens Wheeler[7] auch mit Braunstein und Schwefelsäure erhalten können.

Durch Erhitzen der Harnsäure mit Wasser bei 180—190° gelangten Hlasiwetz[8] und Wöhler[9] zur Mykomelinsäure.

Mit Ozon erhielt Gorup-Besanez[10] Allantoïn, Harnstoff und einen Körper unbekannter Constitution.

Die Einwirkung des Kaliumpermanganats auf die Harnsäure studirte Neubauer.[11] Durch wechselnde Mengen von

---

[1] Phil. Mag., 28, p. 550 und Ann. 33, S. 335.

[2] Ann. 55, S. 253.

[3] Ann. de chim. (3), t. 24. p. 176.

[4] Ann. 67, S. 214.

[5] Jahresber. von Liebig und Kopp, 1864, S. 631 und Ann. de chim. et phys. (4), t. 2, p. 372.

[6] Bull. de la soc. chim., t. 22, p. 56.

[7] Zeitschr. f. Ch., 1866, S. 746.

[8] Ann. 103, S. 211.

[9] Ibid. S. 118.

[10] Ann. 110, S. 94.

[11] Ann. 99, S. 217.

Kaliumpermanganat und Harnsäure und durch Änderung der Operationstemperatur konnten abwechselnd Allantoïn, Allantursäure, $CO_2$ und Oxalsäure oder $CO_2$, $NH_3$, Oxalsäure und Harnstoff oder schliesslich das Kalisalz einer eigenthümlichen, nicht näher untersuchten Säure erhalten werden. Claus,[1] der die Untersuchungen Neubauer's wieder aufnahm, gelangte zu dem Schlusse, dass 1 Mol. Permanganat genau 3 Mol. Harnsäure in alkalischer Lösung oxydirt und dass die Reaction quantitativ vor sich gehe. Das Reactionsproduct sei Allantoïn.

Mit dem Einfluss, den Kalilauge an und für sich auf Harnsäure ausübe, beschäftigten sich Staedeler,[2] Mulder,[3] Strecker[4] und Medicus.[5] In allen Fällen bildete sich beim Stehenlassen von Harnsäure mit Kalilauge an $CO_2$-freier Luft uroxansaures Kali. Daneben konnten Strecker und Medicus beim Durchleiten von Luft durch die alkalische Harnsäurelösung noch Oxonsäure neben Lantanursäure oder Glyoxylharnstoff erhalten.

Mit Kaliumnitrit und $H_2SO_4$ erhielt Gibbs[6] Alloxan, Alloxantin, Parabansäure und eine rothe unbekannte Substanz nebst einem in wässeriger Lösung lebhaft blau fluorescirenden Körper; mit Kaliumnitrit und Essigsäure hingegen bildete sich stryphninsaures Kali.

Abweichend davon entsteht nach Sokoloff[7] beim Einleiten von salpetriger Säure in Harnsäure viel N, $CO_2$ dann Glycolsäure, Oxalsäure und Urinylsäure.

Aus allen diesen bis jetzt versuchten Oxydationen der Harnsäure sieht man, dass sich diese nach vier Richtungen oxydiren lässt.

I. Mit oxydirenden Säuren oder mit den Halogenen entsteht Alloxantin, das sich weiter zu Alloxan, Parabansäure und Oxalursäure oxydirt. Daneben tritt Harnstoff auf.

---

[1] B. 7, S. 227.
[2] Ann. 78, S. 206.
[3] B. 7, S 1291.
[4] Ann. 155, S. 177.
[5] Ann. 175, S. 230.
[6] B. 2, S. 341.
[7] Bull. de St. Pétersbourg, t. 14, p. 27.

Reaction: $C_5H_4N_4O_3 + H_2O + O = CO\langle{NH_2 \atop NH_2} + C_4N_2H_2O_4$
Harnsäure — Harnstoff — Alloxan

II. Mit Oxydationsmitteln in alkalischer Lösung, mit Superoxyden und Ozon entsteht neben $CO_2$ Allantoïn, das sich zu Allantoïn- oder Lantanursäure und noch weiter oxydirt.

Reaction: $C_5H_4N_4O_3 + H_2O + O = CO_2 + C_4H_6N_4O_3$
Harnsäure — Allantoïn

III. Mit Kalilauge an und für sich entstehen Oxon- und Uroxansäure.

Reaction: $C_5H_4N_4O_3 + O + 2H_2O = C_4H_5N_3O_4 + CO_2 + NH_3$
Harnsäure — Oxonsäure

respective

$C_5H_4N_4O_3 + O + 2H_2O = C_5H_8N_4O_6$
Harnsäure — Uroxansäure

IV. Mit salpetriger Säure entsteht Stryphnin- oder Urinylsäure.

Reaction: $C_5H_4N_4O_3 + HNO_2 = C_4H_3N_5O_2 + H_2O + CO_2$
Harnsäure — Stryphninsäure

respective

$2C_5H_4N_4O_3 + 3HNO_2 + N_2O_3 =$
Harnsäure

$= C_8H_7N_7O_6 + CH_2.OH + 3N + 3NO_2$
Urinylsäure — $CH_2.OH$ / $COOH$ Glycolsäure

In jüngster Zeit versuchte Kreidl[1] eine Titrationsmethode auf die Oxydation der Harnsäure mit Jod und Kalilauge zu gründen, da ihm die Titration, wie sie Claus[2] vorschlägt, keine genügend genauen Werthe lieferte. Er fand bei seinen Ver-

[1] Monatshefte für Chemie, 1893, S. 94.

[2] L. c.

suchen, dass bei sofortiger Titration von 1 Mol. Harnsäure 3·5 Atome Jod gebunden wurden, dass aber dieselbe Säuremenge nur 2·3 Atome Jod verbrauche, wenn die Beendigung des Versuches erst nach $^{3}/_{4}{}^{h}$ vorgenommen wird.

Die Titration selbst gibt genaue Werthe, so dass es nahe lag, an eine quantitativ zwischen dem Jod, der Kalilauge und der Harnsäure vor sich gehende Reaction zu denken.

Nachdem dieselbe von Kreidl festgestellt worden war, untersuchte ich auf Veranlassung des Herrn Hofrathes Prof. Lieben die bei der Einwirkung von Jod auf Harnsäure in alkalischer Lösung entstehenden Producte. Zu diesem Behufe wurden die Mengen von Jod und Kalilauge einerseits und der Harnsäure anderseits variirt. Es ergaben sich folgende Resultate:

Wurde das Verhältniss

6 Mol. Kaliumhydrat = 40 *g*,
2 Atome Jod = 30 »
und 1 Mol. Harnsäure = 20 »

in der Kälte in Anwendung gebracht, so konnte nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure ein Körper erhalten werden, der schwach gelb, in Wasser unlöslich, in concentrirter $H_2SO_4$ und KHO löslich war, unter dem Mikroskop die charakteristische Krystallform der Harnsäure zeigte und die Murexidreaction lieferte. Es schien demnach Harnsäure vorzuliegen, die der Oxydation entgangen war, der Rest der Säure dürfte zu $CO_2$ und $NH_3$ verbrannt worden sein, welche beide Körper nachgewiesen werden konnten.

In der Meinung, dass das in statu nascendi sich befindende Kaliumjodat zu stark oxydirend auf die Harnsäure wirke, wurde bei einem zweiten Versuche fertiges Kaliumjodat auf die alkalische Harnsäurelösung einwirken gelassen und dabei das Mengenverhältniss gewählt:

Wenig Kalilauge (bis zur schwach alkalischen Reaction)
1 Mol. Kaliumjodat = 3 *g*,
1 Mol. Harnsäure = 3·8 *g*.

In diesem Falle schied sich aus der Mutterlauge nach dem Ansäuern mit verdünnter $H_2SO_4$ beim Abdampfen ein Körper

aus, der krystallinisch und in Wasser und Alkohol löslich war. Leider war zu wenig davon vorhanden, als dass eine Verbrennung damit versucht werden konnte. Der Körper war jodfrei. Bei einer Wiederholung des Versuches konnte er nicht wieder erhalten werden.

Es wurde nun daran gegangen, die Mengenverhältnisse zwischen Jod und Harnsäure zu wählen, mit denen Kreidl operirte, nämlich

| | | |
|---|---|---|
| 2·2 Mol. Kaliumhydrat | = 3·7 *g* | Bereitungsweise I. |
| 3·5 Atome Jod | = 13·2 | |
| 1 Mol. Harnsäure | = 5·0 | |

Die Operation wurde in der Kälte vollzogen und unter Anwendung von möglichst wenig Wasser. Nach dem Zusatze der Jodmenge (welche in diesem wie in dem vorhergehenden und den folgenden Versuchen in Jodkaliumlösung gelöst war) fiel ein gelber Körper (*A*) aus, der durch Waschen mit Alkohol und Wasser etwas gereinigt werden konnte. Er war in Wasser, Alkohol, Äther unlöslich, dagegen löslich in KHO und in concentrirter $H_2SO_4$. Als Nebenproducte konnten bei diesem Versuche wieder nur $CO_2$ und $NH_3$ nachgewiesen werden. Eine bessere Ausbeute wurde erzielt, als das Verhältniss angewandt wurde

| | | |
|---|---|---|
| circa 12 Mol. Kaliumhydrat | = circa 20 *g* | Bereitungsweise II. |
| 2·64 Atome Jod | = 10 | |
| 1 Mol. Harnsäure | = 5 | |

Noch besser wurde die Ausbeute an Körper (*A*) bei Anwendung von folgenden Mengen:

| | | |
|---|---|---|
| 2·25 Mol. Kaliumhydrat | = 7·5 *g* | Bereitungsweise III. |
| 1·3 Atome Jod | = 10 | |
| 1 Mol. Harnsäure | = 10 | |

Es muss aber hier erwähnt werden, dass bei Anwendung des letzteren Mengenverhältnisses und unter ganz gleichen Bedingungen einmal ein Körper (*B*) erhalten wurde, der sich zwar physikalisch ganz wie (*A*) verhielt, der aber, wie aus den

Verbrennungen hervorging, einen viel niedrigeren Kohlenstoffgehalt zeigte.

Die bei den Verbrennungen des Körpers (*A*) erhaltenen Werthe mögen in folgender Tabelle zusammengestellt sein.

| Verbrennung | Bereitungsweise | Menge der angewandten Substanz | $CO_2$ in Gramm | $H_2O$ in Gramm | C in Procenten | H in Procenten |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I | I | 0·1459 | 0·1519 | 0·0572 | 28·37 | 4·39 |
| II | II | 0·1502 | 0·1517 | 0·0538 | 27·56 | 3·93 |
| III | II | 0·1400 | 0·1379 | 0·0460 | 26·86 | 3·71 |
| IV | III | 0·1848 | 0·1850 | 0·0649 | 27·33 | 3·89 |

Die Stickstoffbestimmungen ergaben folgende Werthe:

I. (Bereitungsweise II.) 0·2835 *g* lufttrockener Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas bei 755 *mm* Druck und bei 18° C. 72 $cm^3$ N.

II. (Bereitungsweise II.) 0·1565 *g* Substanz wurden nach der Methode von Kjeldahl analysirt. Der dabei entstandene Ammoniak neutralisirte 7·6 $cm^3$ einer Salzsäure vom Titre 1 $cm^3$ = 0·0613 N.

III. (Bereitungsweise II.) 0·1265 *g* lieferten bei der Analyse nach Varrentrapp-Will eine Ammoniakmenge, welche 5·71 $cm^3$ einer Salzsäure vom Titre 1 $cm^3$ = 0·00705 N sättigte.

IV. (Bereitungsweise III.) 0 1257 *g* Substanz lieferten bei der Analyse nach Varrentrapp-Will eine Ammoniakmenge, welche 5·2 $cm^3$ Salzsäure vom Titre 1 $cm^3$ = 0·00705 N neutralisirte.

Somit ergibt sich für den Gehalt des Körpers (*A*) an Stickstoff:

In 100 Theilen:

| | I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|
| N ........ | 28·53 | 28·68 | 29·01 | 29·19 |

In der folgenden Tabelle sind die Analysenwerthe des Körpers (*B*) angegeben.

| Verbrennung | Bereitungsweise | Menge der angewandten Substanz | $CO_2$ in Gramm | $H_2O$ in Gramm | C in Procenten | H in Procenten |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I | III | 0·2425 | 0·1913 | 0·0813 | 21·56 | 3·7 |
| II | III | 0·2797 | 0·2242 | 0·0887 | 21·81 | 3·5 |

Der auffallende Unterschied in dem Kohlenstoffgehalt (21 bis 22 gegenüber 27 bis 28 $^0/_0$) der Körper (*A*) und (*B*) deutet darauf hin, dass beide Substanzen von einander verschieden und wahrscheinlich keine reinen Körper, sondern Gemenge sind. Eine Trennung und Reinigung bot bei der Unlöslichkeit derselben grosse Schwierigkeiten. Wurden sie in KHO oder in concentrirter $H_2SO_4$ gelöst und dann durch Säure, respective Wasser wieder ausgefällt, so erhielt man in beiden Fällen augenscheinlich Harnsäure, die durch die Murexidreaction, die Krystallform und die Verbrennung erkannt wurde:

0·1821 *g* lufttrockene Substanz lieferten, verbrannt, 0·2365 *g* $CO_2$ und 0·0432 *g* $H_2O$.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Für Harnsäure berechnet |
|---|---|---|
| C...... | 35·42 | 35·71 |
| H..... | 2·64 | 2·14 |

Wesentlich anders wie bisher stellt sich das Resultat, wenn nicht in der Kälte, sondern in der Wärme operirt wird. In diesem Falle konnte bei Anwendung der Bereitungsweise III, nämlich

2·25 Mol. Kaliumhydrat[1] = 7·5 *g*
1·3 Atome Jod = 10
1 Mol. Harnsäure = 10

und bei einer Operationstemperatur von 60—70° ein rother, in heissem Wasser völlig mit dunkelorangegelber Farbe löslicher, in verdünnter Lösung stark blau fluorescirender Körper erhalten

[1] Dasselbe wurde in titrirter Lösung zugesetzt.

werden, der mit Barytwasser einen weissen, voluminösen, mit Silbernitrat einen sich sofort schwärzenden, lichten Niederschlag gab. Nach der Reinigung durch Umkrystallisation aus heissem Wasser und Entfärben mit Thierkohle wurde die Substanz getrocknet und analysirt.

Wie sich aus der folgenden Analyse ergab, erwies sich der Körper als saures harnsaures Kali.

I. 0·1685 *g* lufttrockener Substanz wurden im Kupferschiffchen mit Kaliumbichromat überschichtet und im Bleichromatrohr verbrannt. Sie lieferten 0·1815 *g* $CO_2$ und 0·0264 *g* $H_2O$.

II. 0·2386 *g* Substanz lieferten ebenso 0·2503 *g* $CO_2$ und 0·0440 *g* $H_2O$.

III. 0·1015 *g* Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas bei 28° C. und unter 750 *mm* Druck 25 $cm^3$ N.

IV. 0·3545 *g* Substanz ergaben mit concentrirter $H_2SO_4$ 0·1464 *g* Kaliumsulfat = 0·0656 *g* K.

V. 0·3167 *g* Substanz ergaben 0·1463 *g* Kaliumsulfat = 0·0656 *g* K.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | | | | Für harnsaures Kali ($KC_5H_3N_4O_3$) berechnet |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | IV. | V. | |
| C... | 29·36 | 28·63 | — | — | — | 29·08 |
| H... | 1·71 | 2·06 | — | — | — | 1·94 |
| N... | — | — | 27·33 | — | — | 27·18 |
| K... | — | — | — | 18·55 | 20·71 | 19·41 |

Zur Bestätigung des Resultates wurde ein Theil des Salzes mit HCl ausgefällt. Es fiel Harnsäure aus, welche durch folgende Verbrennung erkannt wurde:

0·1488 *g* lufttrockener Substanz lieferten 0·1943 *g* $CO_2$ und 0·0383 *g* $H_2O$.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für Harnsäure |
|---|---|---|
| C....... | 35·62 | 35·71 |
| H....... | 2·83 | 2·14 |

Ausser harnsaurem Kali wurde nur $CO_2$ und $NH_3$ nachgewiesen.

Schliesslich wurde noch das Mengenverhältniss

| | | |
|---|---|---|
| | 4 Mol. Kaliumhydrat | = 27 *g* |
| | 2 Atome Jod | = 30 |
| und | 1 Mol. Harnsäure | = 20 |

in Anwendung gebracht,[1] wobei von der Überlegung ausgegangen wurde, dass 2 Mol. KHO direct an die Harnsäure zur Bildung des neutralen Salzes gebunden, 2 Mol. sich aber nach folgender Gleichung mit Jod umsetzen würden:

$$2KHO + 2J = KJO + KJ + H_2O.$$

Das hypothetische unterjodigsaure Kali (KJO) gäbe dann bei Gegenwart einer oxydablen Substanz an diese ein Atom Sauerstoff ab.

Nachdem nun die oben angegebenen Mengen (in wässeriger Lösung) zusammengebracht worden waren, wurde mit verdünnter $H_2SO_4$ genau neutralisirt und die Lösung eingedampft, wobei sich viel $CO_2$ entwickelte. Nachdem die Hälfte des Wassers abgedampft war, schieden sich beim Erkalten schön glänzende kleine Nadeln aus, die sehr dem Allantoïn ähnelten.

Durch Waschen mit Wasser konnten sie von den anhängenden Kaliumsulfatkrystallen befreit, durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden. Nach dem Trocknen unter der Luftpumpe wurden sie analysirt. Die Analyse ergab, dass wirklich Allantoïn vorlag:

I. 0·4282 *g* lufttrockener Substanz lieferten nämlich bei der Verbrennung 0·4745 *g* $CO_2$ und 0·1475 *g* $H_2O$.

II. 0·1288 *g* Substanz ergaben bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas bei 24° C. und 755 *mm* Druck 41 $cm^3$ N.

In 100 Theilen:

| | Gefunden I. | Gefunden II. | Für Allantoïn berechnet $C_4H_6N_4O_3$ |
|---|---|---|---|
| C ...... | 30·22 | — | 30·38 |
| H ...... | 3·83 | — | 3·80 |
| N ...... | — | 35·33 | 35·48 |
| O ...... | 30·62 | | 30·34 |

[1] Da es auf die Menge des KHO sehr ankommt, wurde dasselbe in Form titrirter Lösung zugesetzt.

Da ausser Allantoïn und $CO_2$ bei diesem Versuche nichts gefunden werden konnte, so scheint die Reaction wirklich nach folgenden Gleichungen vor sich zu gehen.

$$2KHO+2J = 2KJ+\underbrace{H_2O+O}$$

$$\underset{\text{Harnsäure}}{C_5H_4N_4O_3}+\underbrace{H_2O+O} = \underset{\text{Allantoïn}}{C_4H_6N_4O_3}+CO_2$$

Ob sie quantitativ erfolge, sollen in der Folge anzustellende Versuche zeigen. Fassen wir jetzt die Resultate aus den Versuchen zusammen, so ergibt sich folgendes Resumé:

Die Wirkung des Jods auf alkalische Harnsäurelösungen hängt stark von den Mengen der in Reaction tretenden Componenten, ausserdem aber noch von der Temperatur ab.

I. Wird nur wenig überschüssige KHO angewandt, so dass wenig mehr als 2 Mol. KHO vorhanden sind, so entsteht in der Kälte ein in Wasser unlöslicher Körper, dessen Zusammensetzung von derjenigen der Harnsäure stark abweicht und dessen Sauerstoffgehalt viel grösser ist als derjenige der Harnsäure; in der Wärme saures harnsaures Kali, $CO_2$ und $NH_3$.

II. Lässt man aber das Verhältniss obwalten:

4 Mol. KHO : 2 Atome Jod : 1 Mol. Harnsäure,

so bildet sich Allantoïn und $CO_2$ mit ziemlich grosser Ausbeute (40—50%).

Zum Schlusse drängt es mich, Herrn Hofrath Prof. Lieben für seine unermüdliche Hilfe mit Rath und That meinen tiefstgefühlten Dank auszusprechen.

## XX. SITZUNG VOM 11. OCTOBER 1894.

Der Vorsitzende, Herr Vicepräsident Prof. E. Suess, begrüsst die Classe bei Wiederaufnahme der Sitzungen nach den Ferien und heisst das neueingetretene Mitglied Herrn Prof. A. Weichselbaum herzlich willkommen.

Hierauf gedenkt der Vorsitzende der Verluste, welche die kaiserliche Akademie und speciell diese Classe seit der letzten Sitzung durch den Tod zweier hervorragender Männer der Wissenschaft erlitten hat.

Am 17. Juli verschied in Perchtoldsdorf bei Wien der Senior der Akademie Hofrath Dr. Joseph Hyrtl, emerit. Professor der Wiener Universität, im 83. Lebensjahre. Hyrtl war das letzte noch lebende wirkliche Mitglied aus der Reihe der bei Gründung der Akademie (1847) von Sr. Majestät Kaiser Ferdinand I. ernannten vierzig Akademiker.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Am 8. September erfolgte zu Charlottenburg bei Berlin das Ableben des ausländischen Ehrenmitgliedes wirkl. geh. Rath und Universitätsprofessor Dr. Hermann von Helmholtz.

Die Mitglieder erheben sich gleichfalls zum Zeichen des Beileids von den Sitzen.

Ferner bringt der Vorsitzende folgende an Se. Excellenz den Herrn Präsidenten der Akademie gelangte Mittheilungen zur Kenntniss, und zwar:

Ein Schreiben Sr. Excellenz des w. M. Herrn Dr. Cajetan Freiherrn von Felder, worin derselbe der kaiserl. Akademie den

Dank ausspricht für die ihm zu seinem 80. Geburtstage am 19. September l. J. dargebrachten Glückwünsche.

Ein Schreiben von Dr. A. Friedlowsky in Kreisbach, in welchem derselbe im Namen der Frau Hofrathswitwe Auguste Hyrtl der kaiserl. Akademie für die Theilnahme an der Leichenfeier ihres verewigten Gatten und für die gleichzeitige Kranzspende herzlich dankt; — desgleichen ein Dankschreiben Ihrer Excellenz Frau von Helmholtz in Charlottenburg für das ihr aus Anlass des Ablebens ihres Gemals von der kaiserl. Akademie übersandte Beileidstelegramm.

Der Secretär legt das im Auftrage Sr. k. u. k. Hoheit des durchlauchtigsten Herrn Erzherzog Ludwig Salvator, Ehrenmitgliedes der kaiserl. Akademie, von der Buchdruckerei Heinrich Mercy in Prag übersendete Werk: »Die Liparischen Inseln. III. Lipari« vor.

Im Laufe der Ferien sind folgende Publicationen der Classe erschienen:

Sitzungsberichte, Bd. 103. (1894), Abtheilung I, Heft IV bis V (April—Mai); Abtheilung II. a., Heft III—V (März—Mai), Heft VI (Juni) und VII (Juli); Abtheilung III, Heft I—IV (Jänner bis April).

Monatshefte für Chemie, Bd. 15. (1894), Heft VI (Juni), Heft VII (Juli) und Heft VIII (August); — ferner das General-Register zu den Bänden I—X dieser Monatshefte.

Für die diesjährigen Wahlen sprechen ihren Dank aus, und zwar:

Die Herren Dr. J. Breuer in Wien, Prof. Dr. G. Goldschmiedt und Prof. Dr. H. Molisch in Prag für die Wahl zu inländischen correspondirenden Mitgliedern — und

Herr A. Auwers, ständiger Secretär der königl. Akademie der Wissenschaften in Berlin für die Wanl zum ausländischen correspondirenden Mitgliede.

Herr Dr. Sigm. Fuchs, Assistent am physiologischen Institute der k. k. Universität in Wien, dankt für die ihm zur Vollendung seiner Untersuchungen über den Erregungsvorgang in den marklosen Nervenfasern der Wirbellosen bewilligte Subvention.

Der Secretär berichtet, dass die im laufenden Jahre unter der wissenschaftlichen Leitung des Herrn k. und k. Hofrathes Director Steindachner auf S. M. Schiff »Pola« unternommenen geologischen Forschungen in den grossen Tiefen der Adria erfolgreich durchgeführt wurden und dass das Expeditionsschiff unter Commando des k. und k. Fregatten-Capitän Mörth nach neunwöchentlicher Fahrt am 1. August wieder glücklich in den Hafen von Pola eingelaufen ist; — ferner dass auch die im Monate Mai l. J. von Herrn Dr. K. Natterer auf S. M. Schiff »Taurus« ausgeführten chemischen Untersuchungen im Marmara-Meere ganz entsprechende Resultate ergeben haben.

Das c. M. Herr Prof. Dr. Hans Molisch an der k. k. deutschen Universität in Prag übersendet eine Arbeit: »Die mineralische Nahrung der Pilze« (I. Abhandlung).

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Über die allgemeinen Beziehungen zwischen endlichen Deformationen und den zugehörigen Spannungen in äolotropen und isotropen Substanzen« — und
2. »Über das Kriterion der Connexialität zweier Mittelpunktsflächen zweiter Ordnung«, beide vorgenannten Arbeiten von Prof. Dr. J. Finger an der k. k. technischen Hochschule in Wien.
3. »Bemerkungen über Wärmeleitung«, von P. C. Puschl, Stiftscapitular in Seitenstetten.
4. »Über die zeitweilig verloren gehende elektrische Durchlässigkeit (Leitungsfähigkeit) unserer Metalle für Ströme von ganz geringer Spannung«, von Dr. A. Vietrzycki, k. k. Bezirksarzt in Brzesko (Galizien).

Ferner legt der Secretär folgende behufs Wahrung der Priorität eingesendete versiegelte Schreiben vor:

1. Von Dr. Isidor Altschul, k. Bezirksarzt in Stretraia (Rumänien), mit der Aufschrift: »Zwei Abhandlungen. I. Über das chemische Verhältniss des schlagenden Wetters; II. Über constantes Licht durch Influenz-Elektricität«.

2. Von Herrn Gustav Hirsch in Wien, mit der Aufschrift: »Vindex«, angeblich ein Mittel gegen die Reblaus.
3. Von Herrn Franz Müller, Schulleiter in Siegenfeld (Niederösterreich), mit der Aufschrift: »Leseapparat«.
4. Von Herrn Oswald Liss, Bauingenieur in Wien, mit der Aufschrift: »Sempre avanti«. Der Inhalt betrifft angeblich einen neuen Eisenbahn-Oberbau.
5. Von Dr. Norbert Herz in Wien, mit der Aufschrift: »Physik 744«. Dasselbe enthält angeblich die Principien einer Lösung des Problems des lenkbaren Luftschiffes.
6. Von den Herren Franz B. Smolik und Emil Plechawski in Wien, mit der Aufschrift: »Karte der Eisenbahnrouten zur Ermittlung der Entfernungen beliebiger Stationsverbindungen«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Czernowitz· »Über die Bildung von Naphtoldithiocarbonsäuren« von Prof. Dr. R. Přibram und C. Glücksmann.

Herr J. Liznar, Adjunct der k. k. Centralanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus, überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: »Die Vertheilung der erdmagnetischen Kraft in Österreich-Ungarn zur Epoche 1890·0 nach den in den Jahren 1889 bis 1894 im Auftrage der kaiserl. Akademie ausgeführten Messungen« (I. Theil).

Herr Dr. Sigm. Fuchs, Assistent am physiologischen Institute der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung: »Über den zeitlichen Verlauf des Erregungsvorganges im marklosen Nerven«.

Schliesslich überreicht der Secretär, Hofrath Director J. Hann, eine Abhandlung des Herrn Eduard Mazelle, Adjunct am astronomisch-meteorologischen Observatorium in Triest, unter dem Titel: »Beziehungen zwischen den mittleren und wahrscheinlichsten Werthen der Lufttemperatur«.

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Erzherzog Ludwig Salvator, Die Liparischen Inseln. III. »Lipari«, Prag, 1894; Folio.

Le Prince Albert I^er, Prince de Monaco, Résultats des Campagnes Scientifiques accomplie sur Son Yacht »l'Hirondelle«. Publiés sous la direction avec le concours du Baron Jules de Guerne, chargé des Travaux zoologiques à bord. Fascicule VII. Crustacés décapodes provenant des Campagnes 1886, 1887, 1888 par A. Milne-Edwards et E. L. Bouvier. I^ère Partie. »Brachyures et Anomoures«. Imprimerie de Monaco, 1894; Folio.

Instituto Agronomico do Estado de São Paulo (Brazil) em Campinas, Relatorio Annual 1893. S. Paulo, 1894; 4°.

Liverpool Biological Society, Report upon the Fauna of Liverpool Bay. Vol. I. (with 10 plantes and 2 maps). London 1886; 8°. — Vol. II. (with 12 plantes and 1 chart). Liverpool, 1892; 8°.

Prinz W., Agrandissements des Photographies Lunaires. Publié sous les Auspices de M. E. Solvay. Observatoire Royal de Belgique. Partie d'un cliché obtenu au foyer du grand Réfracteur de Lick Observatory. Planche I. Agrandissement à 8 diametres; Planche II. Agrandissement à 24 diametres; Planche III. Agrandissement à 33 diametres.

# Über die Bildung von α-Naphtoldithiocarbonsäure

von

**Richard Přibram** und **Carl Glücksmann.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Czernowitz.

Vor einiger Zeit[1] haben wir mitgetheilt, dass $KHCO_3$ oder $(NH_4)_2CO_3$ auch bei anhaltendem Erhitzen auf α-Naphtol nicht einwirken, dass dagegen bei Verwendung von $K_2CS_3$ die Reaction leicht stattfindet, indem eine Dithiocarbonsäure gebildet wird.

Dieselbe Säure wird auch bei der Einwirkung von Kaliumxanthogenat auf α-Naphtol erhalten, was mit den Erfahrungen von Lippmann und Fleissner[2] in Übereinstimmung steht, welche *o*-Oxychinolin, auch ein einwerthiges Phenol, mittelst Kaliumxanthogenat in eine Dithiocarbonsäure überführen konnten. Als völliges Analogon der Kolbe'schen Synthese kann diese letztere Reaction nicht aufgefasst werden, denn es gelang diesen Forschern nicht, eine directe Addition von $CS_2$ an *o*-Oxychinolinkalium herbeizuführen.

Der Umstand, dass nur bei Gegenwart von Alkohol eine Umsetzung stattfand, veranlasste Lippmann und Fleissner, die intermediäre Bildung von Kaliumxanthogenat bei der stattfindenden Reaction anzunehmen und dies war für sie die Veranlassung, sich bei allen ihren weiteren Untersuchungen des Kaliumxanthogenates als Ausgangsmaterial zu bedienen. Im

[1] Monatshefte *13*, S. 623.

[2] Monatshefte *9*, S. 296.

Gegensatze zu diesen Erfahrungen haben wir constatiren können, dass $CS_2$ schon bei einer Temperatur von 100° direct auf Kalium-α-naphtylat einwirkt.

Erhitzt man äquivalente Mengen von Kalium-α-naphtylat und $CS_2$ bis zu der erwähnten Temperatur in einem zugeschmolzenen Glasrohre, so verschwindet der $CS_2$ vollständig und es bildet sich die bisher unbekannte α-Naphtoldithiocarbonsäure.

Ob dabei nach Analogie der Versuche von G. Daccomo[1] zunächst das entsprechende Xanthogenat sich bildet, möge vorderhand dahin gestellt bleiben. Jedenfalls haben wir in α-Naphtol das erste Phenol kennen gelernt, welches mit Schwefelkohlenstoff in ganz analoger Weise reagirt, wie dies bei der Kolbe'schen Synthese mit Kohlensäure der Fall ist.

Daccomo gelang es nur nachzuweisen, dass bei der gegenseitigen Einwirkung von Phenolkalium und Schwefelkohlenstoff das entsprechende Xanthogenat

$$CS\begin{matrix}\diagup OC_6H_5\\ \diagdown SK\end{matrix}$$

gebildet wird. Dabei darf freilich nicht übersehen werden, dass die gleichzeitige Bildung der Dithiocarbonsäure

$$CS\begin{matrix}\diagup C_6H_4OH\\ \diagdown SK\end{matrix}$$

nicht ausgeschlossen ist, denn die Elementaranalyse kann hier, weil es sich um isomere Verbindungen handelt, keine genügenden Anhaltspunkte bieten.

Von der Vermuthung ausgehend, dass bei dieser Reaction sich eine, wenn auch geringe Menge von Dithiosalicylsäure bilde, haben wir die Versuche von Daccomo wiederholt und, da die Isolirung der etwa gebildeten Thiosäure Schwierigkeiten bieten musste, durch Entschwefelung des Reactionsproductes Salicylsäure zu gewinnen versucht, um so zu einem Rückschluss auf die Bildung der Dithiosäure zu gelangen. Der Ver-

[1] Ann. Chim. e Pharmacol. 1882, *16*, S 129.

such fiel durchaus negativ aus; weder Salicylsäure noch das Vorhandensein einer anderen Oxybenzoësäure, noch einer Säure überhaupt konnte nachgewiesen werden.

### I. Verhalten von α-Naphtol zu Kaliumthiocarbonat.

Je 20 *g* α-Naphtol wurden mit je 30 *g* Kaliumthiocarbonat im zugeschmolzenen Rohre bei 125—130° so lange erhitzt, bis nach dem Erkalten des Rohres nur noch geringe Mengen unveränderten, auskrystallisirten α-Naphtols sich zeigten. Die Substanz färbte sich dabei dunkelrothbraun. Beim Öffnen der Röhren war starker Druck und das Entweichen von Schwefelwasserstoff bemerkbar.

Der Rohrinhalt wurde in Wasser aufgenommen, abfiltrirt und zum Zwecke der Zerlegung des gebildeten Kaliumsalzes der Dithiosäure mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Man erhält dabei die gebildete Dithiosäure neben unverändertem α-Naphtol zunächst in orangefärbigen Flocken.

Behufs Abtrennung des α-Naphtols wurde der Niederschlag in Natronlauge gelöst und in die Lösung Kohlendioxyd bis zur völligen Sättigung eingeleitet, wodurch das α-Naphtol gefällt wurde. Durch Ausschütteln mit Äther konnte dasselbe der wässerigen Lösung allmälig vollständig entzogen werden. Durch wiederholtes Ausfällen der Thiosäure, Lösen des Niederschlags in Natronlauge, Behandlung mit Kohlendioxyd und Ausschütteln mit Äther gelang es schliesslich, die letzten Spuren von anhängendem α-Naphtol und gleichzeitig auch den grössten Theil der anhaftenden harzartigen, dunkel gefärbten Verunreinigungen zu entfernen.

Eine weitere Reinigung konnte dadurch erzielt werden, dass man die Säure in $Na_2CO_3$ löste, die Verunreinigungen mit Kohlendioxyd fällte und das Filtrat mit Schwefelsäure behandelte, wodurch die Säure wieder ausgeschieden wurde.

Dieselbe konnte, nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation, schliesslich in Form eines dunkelgelben Pulvers isolirt werden, welches bei 110° unter Zersetzung und Schwärzung schmolz.

Die Elementaranalyse führte zu folgenden Zahlen:

I. 0·3025 *g* gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat 0·6633 *g* Kohlensäure und 0·0952 *g* Wasser.

II. 0·3917 *g* nach Carius bei 160° mit Salpetersäure zersetzt, lieferten eine Flüssigkeit, aus der mit $BaCl_2$ 0·839 *g* $BaSO_4$ gefällt wurden.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_{11}H_8OS_2$ |
|---|---|---|---|
| | I | II | |
| C ....... | 59·71 | — | 60·0 |
| H ....... | 3·40 | — | 3·6 |
| S ....... | — | 29·4 | 29·1 |

Die gereinigte Säure löst sich in Alkalien mit rother Farbe auf und ist in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol nur spurenweise löslich.

Die Lösung des Natriumsalzes wird durch lösliche Salze der Schwermetalle gelbroth, rothviolett oder braun gefällt. Gegen Natriumnitroprussid verhält sich die Säure analog der Resorcindithiocarbonsäure. Die bis zur Farblosigkeit verdünnte ammoniakalische Nickellösung (Mermet'sches Reagens) wird durch eine ammoniakalische Lösung der Säure intensiv grün gefärbt. Diese Reaction ist äusserst scharf. Eine durch KOH bewirkte Lösung der Dithiosäure färbt die durch Verdünnen farblos gewordene Nickellösung rothbraun.

Hält man den früher angegebenen Weg der Darstellung der α-Naphtoldithiocarbonsäure ein, so beträgt die Ausbeute gegen 10%. Wir haben uns jedoch überzeugt, dass es nicht unbedingt nöthig ist, unter Druck zu arbeiten und dass man, freilich mit einem kleinen Verlust an Ausbeute, die Darstellung der Säure auch so bewerkstelligen kann, dass man α-Naphtol mit der 1½ bis 2fachen Menge Kaliumthiocarbonat am Rückflusskühler erhitzt.

Wiewohl es nach den Erfahrungen, die bisher über die Bildung der Oxycarbonsäuren, beziehungsweise Thiocarbonsäuren vorliegen, von vorneherein wahrscheinlich war, dass sich bei der beschriebenen Reaction eine α-Naphtolcarbonsäure gebildet habe, war doch auch die Entstehung anderer isomerer

Säuren möglich und es erschien desshalb geboten, die Natur der erhaltenen Verbindung durch einen besonderen Versuch festzustellen. Der beste Weg zur Entscheidung dieser Frage blieb die Entschwefelung der Thiosäure und die Überführung in die entsprechende Oxycarbonsäure.

Zu diesem Behufe wurde ein Theil der Thiosäure in der sechsfachen Menge einer 60% Ätzkalilösung aufgelöst und die Lösung in einer Nickelschale im Sandbade erhitzt. Bei ungefähr 125° ging die ursprünglich dunkelrothbraune Farbe der Lösung in lichtbraun über; gleichzeitig wurde die Flüssigkeit von ausgeschiedenen körnigen Krystallen durchsetzt. Zum Behufe der Beendigung der Reaction steigerte man die Temperatur noch bis etwa 135°.

Das etwas abgekühlte Reactionsproduct wurde nunmehr in die zehnfache Menge destillirten Wassers eingetragen, wobei sich jedoch nicht alles auflöste. Die Schwerlöslichkeit des gebildeten Kaliumsalzes erleichtert die Reinigung wesentlich.

Die durch verdünnte Schwefelsäure aus dem Kaliumsalz isolirte Säure ist in Wasser schwer löslich. Dieselbe wurde zum Zwecke der Reinigung in Ammoniak aufgelöst, die Lösung mit Bariumchlorid versetzt, wobei sich das in der Kälte schwer lösliche Bariumsalz abscheidet. Dieses geht beim Erhitzen der Flüssigkeit in Lösung und kann von den ungelöst bleibenden Verunreinigungen durch Abfiltriren getrennt werden. Behufs weiterer Reinigung wurde das Filtrat mit Thierkohle gekocht und abermals filtrirt. Verdünnte Salzsäure erzeugte in diesem Filtrate einen nahezu weissen Niederschlag, welcher aus seiner alkoholischen Lösung in Krystallen erhalten werden konnte.

Man gelangt auf diesem kleinen Umwege zu einem viel reineren Producte, als wenn man, wie dies Eller[1] und Schäfer[2] empfehlen, das Rohproduct durch directes Umkrystallisiren aus Alkohol oder Äther zu reinigen versucht.

Versuche, durch fractionirte Fällungen das Vorhandensein einer zweiten Säure nachzuweisen, ergaben durchwegs ein negatives Resultat. Sämmtliche Partien der gereinigten Säure

[1] Ann. d. Chem. *152*, 275.

[2] Ann. d. Chem. *152*, 279.

zeigten denselben Schmelzpunkt 186—187° C. Das Kaliumsalz gab die für die α-Naphtolcarbonsäure charakteristische blaue Färbung mit Eisenchlorid.

Danach kann es keinem Zweifel unterliegen, dass die entschwefelte Säure mit der von Eller durch Gegenwirkung von Natrium, α-Naphtol und Kohlendioxyd, sowie mit der von Schmidt und Burkard[1] durch Einwirkung flüssiger Kohlensäure auf α-Naphtolnatrium erhaltenen α-Naphtolcarbonsäure identisch ist.

### II. Verhalten von α-Naphtol zu Kaliumxanthogenat.

Je 50 *g* α-Naphtol wurden in der von Lippmann und Fleissner angegebenen Weise in einem dickwandigen Kolben mit je 55 *g* frisch bereiteten Kaliumxanthogenates und etwas absolutem Alkohol zu einem Brei angerührt. Der Kolben wurde mit Kork verschlossen in der Art, wie es bei Champagnerflaschen üblich ist, mit Draht überbunden und im Wasserbade etwa 16 Stunden erhitzt, wobei sich der Kolbeninhalt intensiv roth färbte.

Die Abscheidung der gebildeten Dithiocarbonsäure aus dem Kaliumsalz, sowie deren Reinigung erfolgte in der Art, wie es früher beschrieben wurde. Es möge bemerkt werden, dass auch die so gewonnene Dithiosäure durch Entschwefeln mit KOH in eine Oxysäure übergeführt werden konnte, welche den Schmelzpunkt und alle charakteristischen Reactionen der α-Naphtolcarbonsäure ergab.

Während bei der Einwirkung von Kaliumthiocarbonat nur gegen 10% Dithiocarbonsäure erhalten wurde, ist bei der Verwendung von Kaliumxanthogenat die Ausbeute eine viel bessere, indem gegen 70% des angewandten Naphtols in Dithiocarbonsäure übergeführt werden.

### III. Verhalten von α-Naphtol gegen Schwefelkohlenstoff.

Zum Behufe des Studiums dieser Reaction wurde zunächst Kaliumnaphtylat in der Art bereitet, dass reines, von Carbonat freies Ätzkali rasch gepulvert, mit α-Naphtol in äquimolecularem

---

[1] Ber. d. chem. Ges. *20*, S. 2699.

Verhältnisse innig gemengt und in einer Porzellanschale auf dem Sandbade zu einer homogenen Masse geschmolzen wurde. Dabei nahm das Naphtylat eine dunkelbraune Farbe an.

Mit der noch heissen, flüssigen Masse wurden die Druckflaschen beschickt, nach dem Erkalten die dem Kaliumnaphtylat entsprechende Menge gereinigten Schwefelkohlenstoffs zugefügt, die Druckflasche in der früher erwähnten Weise verschlossen und im Wasserbade erhitzt. Schon nach kurzer Zeit konnte man bemerken, dass die dunkle Färbung sich etwas aufhellte und die ganze Masse eine gleichmässig rothe Farbe annahm; nach ungefähr zwölfstündigem Erhitzen war der ganze Schwefelkohlenstoff gebunden und die Reaction beendet. Nach dem Erkalten wurde das Reactionsproduct in Wasser aufgenommen. Die gebildete Dithiocarbonsäure konnte mit verdünnter Schwefelsäure direct abgeschieden und die Reinigung in der früher angeführten Weise vorgenommen werden. Auch hier führte die Entschwefelung zu der mehrfach erwähnten $\alpha$-Naphtolcarbonsäure.

Wie die vorliegenden Versuche ergeben, tritt $\alpha$-Naphtol sowohl mit Kaliumxanthogenat, als auch direct mit Schwefelkohlenstoff leicht in Reaction. Es ist nun bemerkenswerth, dass Schwefelkohlenstoff sich zu Resorcin und *o*-Oxychinolin nicht addirt, während mit Kaliumxanthogenat aus diesen beiden Körpern ohne Schwierigkeit die entsprechenden Dithiocarbonsäuren erhalten werden können. Anderseits haben Daccomo's Untersuchungen die Thatsache der Wechselwirkung von Phenol und Schwefelkohlenstoff festgestellt, während besondere Versuche, die wir in dieser Richtung unternahmen, lehrten, dass Kaliumxanthogenat auf Phenol ohne Einwirkung bleibt.

Versucht man nun eine Vorstellung zu gewinnen, in welcher Weise die in dem Vorangehenden erwähnte Reaction zwischen Schwefelkohlenstoff und $\alpha$-Naphtol sich vollzieht, so gelangt man zunächst zu der Vermuthung, dass als intermediäres Product ein Naphtolxanthogenat gebildet wird. Es wäre von grossem Interesse gewesen, das Vorhandensein dieser Substanz in dem Reactionsproduct nachzuweisen, und wir haben es nicht unterlassen, in dieser Beziehung mannigfache

Versuche anzustellen. Indess ist bisher eine Isolirung nicht gelungen, was auch verständlich wird, wenn man erwägt, dass das Naphtylxanthogenat eine sehr leicht zersetzbare Substanz sein dürfte und wenn man der Schwierigkeiten gedenkt, welche Schmidt[1] bei der Darstellung des reinen Kaliumphenylcarbonates gefunden hat.

Schmidt hat bekanntlich bei der Erklärung der Kolbe'schen Salicylsäuresynthese die Vermuthung ausgesprochen, dass hiebei als intermediäres Product Phenylcarbonat auftritt, welches sich weiter zu Salicylsäure umlagert. Überträgt man diese Vorstellung auf den Vorgang bei der Bildung von Dithiocarbonsäuren unter Vermittlung von Schwefelkohlenstoff, welcher ja zweifellos Analogien aufweist, so bleibt es unentschieden, ob der Phenylrest vermittelst eines Sauerstoffatomes, wie dies Lippmann und Fleissner annehmen, oder aber vermittelst eines Schwefelatomes an den Kohlenstoff der $CS_2$-Gruppe gebunden ist. Die Versuche von Daccomo, welcher dem Reactionsproducte zwischen Kaliumphenylat und Schwefelkohlenstoff die Formel

$$CS\begin{cases} OC_6H_5 \\ SK \end{cases}$$

gibt, machen es wahrscheinlich, dass die von Lippmann und Fleissner bezüglich der Bildung der Dithiooxychinolinsäure gegebenen Gleichungen

$$KOC_9H_6N + CS_2 = KOCS_2C_9H_6N$$
$$KOCS_2C_9H_6N = HOC_9H_5NCS_2K$$

keine richtige Interpretation des Processes bilden, und wir sind eher geneigt, die Bildung der Dithio-α-Naphtholsäure in nachstehender Weise zu versinnlichen:

$$KO-C_{10}H_7 + CS_2 = \begin{matrix} S \\ KS \end{matrix}\!\!>C-O.C_{10}H_7$$

$$\begin{matrix} S \\ KS \end{matrix}\!\!>C-OC_{10}H_7 = \begin{matrix} S \\ KS \end{matrix}\!\!>C-C_{10}H_6-OH$$

[1] Journ. f. prakt. Chem. N. F. *31*, S. 405.

## XXI. SITZUNG VOM 18. OCTOBER 1894.

Se. Excellenz der Herr Curator-Stellvertreter übermittelt einen Abdruck der Regierungsvorlage des Staatsvoranschlages für das Jahr 1894, Capitel IX, »Ministerium für Cultus und Unterricht«, Abtheilung *A*, *B*, *C* und *D*, ferner ein Exemplar des Finanzgesetzes vom 29. Mai 1894, mit dem Beifügen, dass die ordentlichen, sowie die ausserordentlichen Ausgaben der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften unverändert nach der Regierungsvorlage des Staatsvoranschlages genehmigt worden sind.

Das k. k. Ministerium für Cultus und Unterricht übermittelt ein im Wege des k. italienischen Ministeriums des Äussern für die kaiserl. Akademie eingelangtes Exemplar des IV. Bandes des Werkes: »Le Opere di Galileo Galilei«.

Herr Prof. Dr. V. Uhlig in Prag dankt für seine Wahl zum inländischen correspondirenden Mitgliede dieser Classe.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. C. Freiherr v. Ettingshausen in Graz übersendet eine Abhandlung für die Denkschriften, betitelt: »Beiträge zur Kenntniss der Kreideflora Australiens«.

Herr Regierungsrath emerit. Prof. J. Luksch übersendet den in Gemeinschaft mit Prof. J. Wolf an der k. k. Marine-Akademie in Fiume verfassten Bericht über die auf der IV. Reise S. M. Schiffes »Pola« im Jahre 1893 ausgeführten physikalischen Untersuchungen im östlichen Mittelmeer und im Ägäischen Meer.

Herr Stefan v. Heinrich in Wien übermittelt ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität mit der Aufschrift: »Über Kräfte im Raume«.

Das w. M. Herr Prof. A. Schrauf überreicht eine im mineralogischen Museum der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeit des Herrn Dr. P. Philipp Heberdey, Capitularpriester des Stiftes Schotten in Wien, unter dem Titel: »Krystallmessungen«.

---

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Le Opere di Galileo Galilei. Edizione nazionale sotto gli auspicii Sua Maestà il Re d'Italia. Vol. IV. Firenze 1894; 4°.

Berard, E., Trois ans de séjour à la Clinique Ophthalmologique Universitaire de M. le Professeur Fuchs à Vienne. Rapport adressé à M. le Ministre de l'Intérieur et de l'Instruction publique. Bruxelles, 1892; 8°.

# SITZUNGSBERICHTE

DER

# KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

## MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIII. BAND. IX. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

## XXII. SITZUNG VOM 2. NOVEMBER 1894.

Der Secretär legt das erschienene Heft VI—VII (Juni und Juli 1894), Abtheilung I und das Heft VI—VII (Juni und Juli 1894), Abtheilung II. b. des 103. Bandes der Sitzungsberichte vor.

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht eine im I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien von den Herren J. Herzig und H. Meyer ausgeführte Untersuchung: »Über den Nachweis und die Bestimmung des am Stickstoff gebundenen Alkyls«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. C. Claus überreicht für die Publicationen der Tiefseeforschungen in den Denkschriften eine von Herrn Anton König in Wien ausgeführte Untersuchung, betitelt: »Die Sergestiden des östlichen Mittelmeeres, gesammelt in den Jahren 1890, 1891, 1892 und 1893«.

Herr Dr. Wilh. Trabert in Wien überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: »Zur Theorie der elektrischen Erscheinungen unserer Atmosphäre«.

---

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Museo de la Plata, Anales, T. I (1890—1891); Seccion Geologica y Mineralogica. P. I (1892); Seccion de Arqueologia. P. II y III (1892); Seccion de Historia General (Fotografia). P. I (1892); Seccion Zoologica. P. I (1893); Paleontologia Argentina (1893). La Plata; Folio. — Revista, T. I (1890—1891); T. II (1891); T. III (1892); T. IV (1893). La Plata; 8°.

# Über den Nachweis und die Bestimmung des an Stickstoff gebundenen Alkyls

von

**J. Herzig** und **H. Meyer.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Mit 4 Textfiguren.)

Dem Bedürfniss nach einer einfachen quantitativen Methode zur Bestimmung des am Stickstoff gebundenen Alkyls glaubten wir dadurch entsprochen zu haben, dass wir zeigten,[1] dass die Hydrojodide derjenigen Basen, welche ein Alkyl am Stickstoff besitzen, sich immer beim Erhitzen so zersetzen, dass Jodalkyl und die alkylfreie Base oder deren Zersetzungsproducte entstehen. An einigen Beispielen konnten wir nachweisen, dass die Zersetzung nahezu quantitativ in diesem Sinne verläuft und dass man das Jodalkyl nach Zeisel bestimmen kann. Wir haben uns vorbehalten, die Brauchbarkeit dieses Verfahrens genau zu erproben und haben ausserdem die Hoffnung ausgesprochen, dass es uns gelingen werde die Methode derart auszuarbeiten, dass es möglich sein wird, auch mehrere Methylgruppen neben einander und weiterhin bei derselben Menge Substanz Methoxyl- neben Methylgruppen genau zu bestimmen. Glücklicherweise war es möglich unser Programm voll und ganz durchzuführen, und wir wollen daher die Methode, wie sie jetzt zur Anwendung kommt, ausführlich beschreiben. Diese Schilderung soll in drei Theile zerfallen, und jedem Abschnitt werden sich die betreffenden Beleganalysen anschliessen. In Abschnitt I soll

[1] Ber. der deutschen chem. Gesellsch., XXVII, S. 319 f.

die Methode im Allgemeinen betrachtet werden, in II werden die Modificationen angegeben, welche in dem Falle platzgreifen, wenn mehrere Alkylgruppen vorhanden sind, und endlich soll in Abschnitt III die Methode der gleichzeitigen Methoxyl- und Methylbestimmung[1] besprochen werden.

## Abschnitt I.

Der Apparat, den wir zur Methylbestimmung anwenden, unterscheidet sich von dem bekannten Zeisel'schen oder dem von Benedikt angegebenen nur durch die Form des Gefässes, in welchem die Substanz erhitzt wird. Dasselbe besteht, wie die Fig. 1 zeigt, aus zwei Kölbchen, *a* und *b*, welche mit einander verbunden sind, und einem Aufsatz *c*. Die Substanz (freie Base oder Jodhydrat) wird in das Kölbchen *a* hineingewogen und mit so viel Jodwasserstoffsäure übergossen, dass dieselbe aus dem Doppelkölbchen vertrieben und im Aufsatzrohr angesammelt bis zur Linie *de* reichen soll, so dass die abströmende Kohlensäure durch die Jodwasserstoffsäure streichen muss. Ausserdem wird noch etwa die fünf- bis sechsfache Menge der Substanz an festem Jodammonium hinzugefügt. Das Aufsatzrohr *c* wird unmittelbar an den Kühler des Zeisel'schen Apparates in der ursprünglichen oder modificirten Form angebracht und mittelst des in das Kölbchen *a* hineinragenden Röhrchens durch den ganzen Apparat Kohlensäure geleitet. Zur grösseren Vorsicht haben wir nur noch den amorphen Phosphor im Kaliapparate, anstatt wie bei Zeisel mit destillirtem Wasser, mit verdünnter

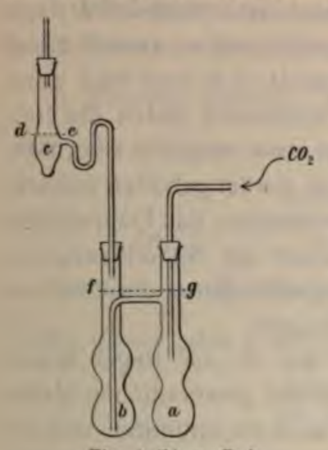


Fig. 1 (1/5 n. Gr.).

[1] Von der ursprünglichen Bezeichnung Zeisel's abgehend, spricht man jetzt öfters von der Methylbestimmung und der Methylzahl. Wir möchten vorschlagen, zum alten Namen zurückzukehren und den terminus »Methyl« für das Alkyl am Stickstoff anzuwenden.

Schwefelsäure (1 : 10) aufgeschlemmt. Ausserdem haben wir das Kölbchen *b* in der Regel mit ausgeglühtem Asbest gefüllt.

Das Erhitzen haben wir in einem durch eine Wand in zwei Kammern getheilten Sandbad aus Kupfer mit einem Boden aus Eisenblech vorgenommen, welches derart gebaut war, dass das Doppelkölbchen bis zur Linie *fg* im Sand stecken konnte. Zuerst wird die eine Kammer, in welcher Kölbchen *a* sich befindet, erhitzt, während durch den Apparat ein Strom von Kohlensäure streicht. Die in *d* befindliche überschüssige Jodwasserstoffsäure destillirt in das Kölbchen *b*, zum Theil aber gleich in das Aufsatzröhrchen *c*. Nach und nach wird dann auch die zweite Kammer mit Sand gefüllt und so auch *b* direct erhitzt. Die Jodwasserstoffsäure sammelt sich sehr bald ganz im Aufsatzrohr *c* an, so dass die Kohlensäure durch die Jodwasserstoffsäure glucksen muss und etwa mitgerissene, noch nicht ganz zersetzte basische Producte zurückgehalten werden. Kurze Zeit, nachdem die Jodwasserstoffsäure das Doppelkölbchen verlassen hat, beginnt sich auch die Silberlösung zu trüben, und von da ab ist die Manipulation genau dieselbe wie bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel.

Den Kohlensäurestrom haben wir in der Regel etwas rascher durchstreichen lassen als bei der gewöhnlichen Methoxylbestimmung, um das Jodalkyl rasch zu entfernen und so eine etwaige Wanderung des Alkyls in den Kern zu vermeiden.

Den Silberniederschlag haben wir sehr häufig blendend weiss erhalten, und auch die darüber stehende Silberlösung war oft ganz klar und nahezu ungefärbt. Es sind aber auch Fälle vorgekommen, wo der Niederschlag grau und die Lösung gefärbt war, ohne dass das Resultat deshalb besonders schlecht ausgefallen wäre.

Es ist sehr wichtig, die Zersetzung bei möglichst niederer Temperatur vor sich gehen zu lassen. Wir haben deshalb in das Sandbad ein Thermometer gesteckt und sind im Maximum 40° über den Punkt gegangen, bei welchem die erste Trübung sich gezeigt hat.

Wenn wir in dieser Abhandlung von den Zersetzungstemperaturen sprechen, so ist es ganz klar und selbstverständlich, dass wir ihnen nur einen Werth als Vergleichstempera-

turen beimessen. Als solche sind sie aber zu verwerthen, weil wir immer dasselbe Sandbad, dieselben Brenner benützt haben, und weil ausserdem das Thermometer immer nur bis zu einer bestimmten Marke in den Sand gesteckt wurde.

Wir lassen nun einige Analysen als Belege folgen, bei denen wir die Provenienz der Präparate angeben wollen. Die ohne Angabe der Herkunft vorkommenden sind von uns selbst dargestellt.

Eine Reihe von Fachgenossen war so liebenswürdig, uns durch Übersendung von Präparaten in unserer Arbeit zu fördern. Wir erfüllen eine uns sehr angenehme Pflicht, wenn wir diesen Herren unseren besten Dank abstatten.

I. Atropin (Merck). Temperatur 240—270°.

0·2238 *g* bei 100° getrocknet, gaben 0·1573 *g* Jodsilber.

| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| $CH_3$ ........ | 4·48 | 5·18 |

II. Nicotin (Dr. Blau). Temperatur 250—280°.

0·3125 *g* trocken gaben 0·4183 *g* Jodsilber.

| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| $CH_3$ ........ | 8·53 | 9·25 |

III. Octohydronicotin[1] (Dr. Blau). Temperatur 240 bis 270°.

0·1995 *g* trocken gaben 0·2709 *g* Jodsilber.

| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| $CH_3$ ........ | 8·65 | 8·82 |

IV. Hexahydronicotin[1] (Dr. Blau). Temperatur 220 bis 260°.

0·3080 *g* trocken gaben 0·4477 *g* Jodsilber.

| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| $CH_3$ ........ | 9·25 | 8·93 |

[1] Berl. Ber., XXVII, 2535.

die fünffache Menge der Substanz an Jodammonium eingefüllt hat. Ist dann die erste Operation beendigt, so lässt man den ganzen Apparat im Kohlensäurestrom erkalten. Darauf wird der Stöpsel zwischen Aufsatzrohr und Kühler gelüftet und so der Doppelkolben sammt Aufsatzrohr abgenommen. Durch Neigen kann man die im Aufsatz befindliche Jodwasserstoffsäure in den Kolben *b* zurückleeren, und von da wird sie direct nach *a* hinübergesaugt. Nun befindet sich der ganze Apparat, wenn man ausserdem frische Silberlösung vorlegt, genau in dem Zustand wie bei Beginn des Versuches überhaupt, und man kann daher die Zersetzung zum zweitenmal vor sich gehen lassen. Ist die zweite Zersetzung fertig, so kann sich das Spiel wiederholen, und zwar so lange, bis die Menge des gebildeten Jodsilbers so gering ist, dass das daraus berechnete Alkyl innerhalb der Fehlergrenzen der Methode fällt.

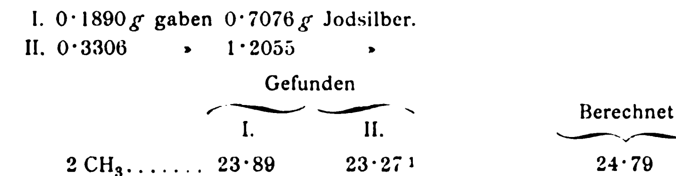
Fig. 2 (1/5 n. Gr.).

Bei einiger Übung dauert eine ganze Zersetzung ungefähr zwei Stunden und nachdem weiter fast nie mehr als drei Operationen nothwendig sind, so ist die Bestimmung bis zum Filtriren des Jodsilbers in sechs Stunden gemacht, auch wenn drei oder vier Alkyle in dem Körper vorhanden sind.

Wir haben die Analyse dann als beendet betrachtet, wenn das aus dem Jodsilber gerechnete Alkyl weniger als 0·6% der Substanz war.

Wir wollen nun auch hier einige Beleganalysen anführen.

I. Dimethylanilin. Temperatur 210—240°.



I. 0·1890 *g* gaben 0·7076 *g* Jodsilber.
II. 0·3306 » 1·2055 »

| | Gefunden I. | Gefunden II. | Berechnet |
|---|---|---|---|
| 2 $CH_3$ ....... | 23·89 | 23·27[1] | 24·79 |

[1] Ohne Zusatz von Jodammonium.

II. Caffeïn (Merck). Temperatur 230—270°.

0·2038 *g* bei 100° getrocknet, gaben 0·7077 *g* Jodsilber.

| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| $3\,CH_3$....... | 22·16 | 23·19 |

III. Theobromin (Merck). Temperatur 230—270°.

0·4082 *g* bei 100 *g* getrocknet, gaben 1·0413 *g* Jodsilber.

| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| $2\,CH_3$....... | 16·28 | 16·67 |

IV. Trimethylphenylammoniumjodid. Temperatur 200—240°.

I. 0·2957 *g* über $H_2SO_4$ getrocknet, gaben 0·7660 *g* Jodsilber.
II. 0·2805 » » » » 0·7297 »

| | Gefunden | | Berechnet |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| $3\,CH_3$....... | 16·53 | 16·60 | 17·10 |

V. Tetramethylammoniumjodid (Kahlbaum). Temperatur 270—310°.

0·2582 *g* über $H_2SO_4$ getrocknet, gaben 1·1892 *g* Jodsilber.

| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| $4\,CH_3$....... | 29·39 | 29·98 |

VI. Tetrahydrotrimethylchinolinjodmethylat (Prof. Ciamician). Temperatur 230—270°.

0·3065 *g* lufttrocken gaben 0·4441 *g* Jodsilber.

| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| $2\,CH_3$....... | 9·24[1] | 9·40 |

Um eine Idee von dem quantitativen Gang der einzelnen Zersetzungen zu bekommen, haben wir manche der vorerwähnten Bestimmungen derart gemacht, dass wir das bei jeder Operation gewonnene Jodsilber getrennt bestimmt haben. Einige von diesen Zahlen wollen wir, da sie instructiv sind, hier anführen. So setzen sich z. B. die unter II beim Caffeïn gefundenen 22·07% $CH_3$ folgendermassen zusammen. Bei der

[1] Diese Versuche wurden mit einem sehr geringen Zusatz von Jodammonium ausgeführt (1 Theil Substanz auf 1 Theil $NH_4J$).

ersten Zersetzung 18·82, bei der zweiten 2·60, bei der dritten 0·66, und bei der vierten wurde das Jodsilber als unwägbar vernachlässigt. Desgleichen setzt sich die Zahl 15·85 unter III beim Theobromin zusammen aus 13·39, 1·80 und 0·66.

**Bestimmung der Alkylgruppen nach einander.**

Da unsere Methode es ermöglicht, eine Reihe von Alkylgruppen zusammen zu bestimmen, so hat die in der Aufschrift genannte Bestimmungsart nur theoretisches Interesse, und zwar schon deshalb, weil sie nur in ganz vereinzelten Fällen ausführbar sein wird. Wenn wir anstatt des Doppelkolbens ein Gefäss von der beifolgenden Gestalt angewendet haben, das nur bis über die zweite Kugel (*a*, *b*) in Sand gesteckt wurde, ist es uns gelungen, mit derselben Menge Jodwasserstoff die Methylgruppen des Caffeïns und Theobromins eine nach der anderen successive zu bestimmen, indem wir die Jodwasserstoffsäure nach jeder Operation zurückfliessen liessen.[1] Die Bedingungen sind derart gewählt, dass die Jodwasserstoffsäure sehr rasch aus dem Bereiche ihrer Wirksamkeit kommt, und so bleibt immer nur ein Salz mit Einem Jod übrig, welches Ein Jodalkyl liefert.

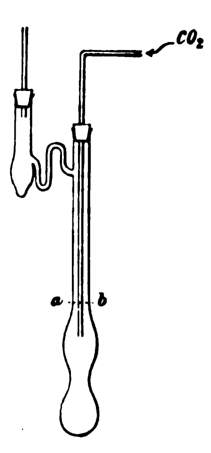


Fig. 3 (1/5 n. Gr.).

Caffeïn.

Versuch I. 0·3918 *g* bei 100° getrocknet, gaben bei der

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1. Operation | 0·4592 *g* AgJ | = 7·47% $CH_3$ |
| 2. » | 0·4289 » | = 6·98 » |
| 3. » | 0·4304 » | = 7·01 » |

Versuch II. 0·5021 *g* bei 100° getrocknet, gaben bei der

| | | |
|---|---|---|
| 1. Operation | 0·6105 *g* AgJ | = 7·76% $CH_3$ |
| 2. » | 0·5720 » | = 7·27 » |
| 3. » | 0·5527 » | = 7·02 » |

| | Gefunden | | | | | | Berechnet |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $CH_3$ ........ | 7·47 | 6·98 | 7·1 | 7·76 | 7·27 | 7·02 | 7·73 |

[1] Beim dritten Male haben wir auch etwas Jodammonium hinzugefügt.

### Theobromin.

0·4692 *g* bei 100° getrocknet, gaben bei der

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1. Operation | 0·5538 *g* Jodsilber | = | 7·53% $CH_3$ |
| 2. » | 0·5736 » | = | 7·80 » |

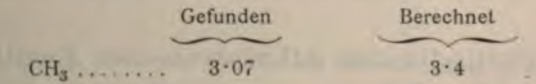
| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| $CH_3$ ....... | 7·53; 7·80 | 8·34 |

Aus dieser Zusammenstellung ist zu ersehen, dass hier die Salzbildung und successive Abspaltung von Jodalkyl sehr regelmässig vor sich gehen muss, da sonst die Übereinstimmung zwischen den gerechneten und gefundenen Zahlen unmöglich wäre. Diese Art der Abspaltung wird nur bei schwach basischen Verbindungen anwendbar sein und hat daher, wie bereits gesagt, kein praktisches Interesse. Sie kann uns aber in manchen Fällen einen Einblick in die Basicitätsverhältnisse und in die Art der Salzbildung gewähren, und aus diesem Grunde wollten wir diese Methode nicht unerwähnt lassen.

## Abschnitt III.

Handelt es sich um die Methylbestimmung bei einem Körper, der zugleich Methoxylgruppen enthält, so kann man, wenn das Hydrojodid der Base zur Verfügung steht, dasselbe direct im Doppelkolben ohne jeden Zusatz im Sandbad erhitzen. Eine derartige Bestimmung haben wir z. B. beim Cocaïnum hydrojodicum (Merck) unternommen, und zwar mit folgendem Resultate.

0·3729 *g* lufttrocken gaben 0·1786 *g* Jodsilber.



| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| $CH_3$ ........ | 3·07 | 3·4 |

Allgemein anwendbar und besser ist die Methode, bei der mit derselben Substanz die Methoxyl- und die Methylbestimmung gemacht wird. Die Manipulation ist eine höchst einfache. In dem Kölbchen *a* überschichtet man die Substanz mit der bei der Methoxylbestimmung üblichen Menge (10 $cm^3$) Jodwasser-

stoffsäure. Das Kölbchen *a* wird im Glycerin- oder Ölbad erhitzt, und zwar derart, dass fast kein Jodwasserstoff wegdestillirt. Ist die Operation beendet und hat sich die vorgelegte Silberlösung ganz geklärt, dann destillirt man die Jodwasserstoffsäure ab, und zwar so weit, dass genau so viel im Kolben *a* zurückbleibt, als man sonst bei der Methylbestimmung anwenden soll. Die Silberlösung bleibt während des Abdestillirens ganz klar, und in diesem Stadium ist die Methoxylbestimmung beendet. Man lässt erkalten, leert die Silberlösung quantitativ in ein Becherglas, die überdestillirte Jodwasserstoffsäure wird aus dem Ansatzrohr *c* und dem Kölbchen *b* entfernt, und nun kann die Methylbestimmung entweder nach Abschnitt I oder II beginnen.

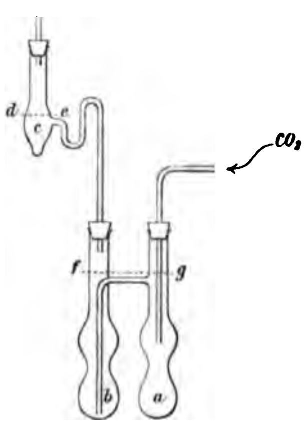


Fig. 4 (1/5 n. Gr.).

Wir lassen einige ausgeführte Analysen folgen und bemerken, dass wir zur Vermeidung von Irrthümern immer bei den Methoxylzahlen den Buchstaben *O*, bei den Methylzahlen hingegen *N* vorsetzen.

I. Cocaïn hydrojodicum (Merck). Temperatur 200 bis 230°.

0·4978 *g* lufttrocken gaben 0·2569 *g* *O* Jodsilber und 0·2777 *g* *N* Jodsilber.

| | Gefunden | | Berechnet | |
|---|---|---|---|---|
| $CH_3$ ....... | *O*..3·29 | *N*..3·55 | *O*..3·4 | *N*..3·4 |

II. Äthyljodid des Äthylesters der Picolinsäure. Temperatur 180—210°.

0·3207 *g* über $H_2SO_4$ getrocknet, gaben 0·2390 *g* *O* Jodsilber und 0·2506 *g* *N* Jodsilber.

| | Gefunden | | Berechnet | |
|---|---|---|---|---|
| $C_2H_5$ ....... | *O*..9·19 | *N*..9·64 | *O*..9·44 | *N*..9·44 |

III. Codeïn (Merck). Temperatur 240—260°.[1]

0·4428 *g* lufttrocken gaben 0·3149 *g* *O* Jodsilber und 0·2840 *g* *N* Jodsilber.

| | Gefunden | | Berechnet | |
|---|---|---|---|---|
| $CH_3$ ........ | *O*..4·53 | *N*.4·09 | *O*..4·7 | *N*.4·7 |

IV. Trimethylcolchidimethinsäuremethylesterjodmethylat (Prof. Zeisel). Temperatur 200—250°.

$$C_{15}H_9 \begin{cases} (OCH_3)_3 \\ COO\,CH_3 \\ N(CH_3)_2CH_3J. \end{cases}$$

0·2927 *g* lufttrocken gaben 0·4843 *g* *O* Jodsilber und 0·4030 *g* *N* Jodsilber.

| | Gefunden | | Berechnet | |
|---|---|---|---|---|
| $CH_3$ ........ | *O*..10·55[2] | *N*..8·78 | *O*..11·36 | *N*..8·52 |

V. Narcotin (Merck). Temperatur 230—270°.

0·2809 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4835 *g* *O* Jodsilber und 0·1873 *g* *N* Jodsilber.

| | Gefunden | | Berechnet | |
|---|---|---|---|---|
| $CH_3$ ........ | *O*..10·98 | *N*..4·25 | *O*..10·89 | *N*..3·65 |

Durch die ausgeführten und oben erwähnten Analysen glauben wir zur Genüge gezeigt zu haben, dass die Methode ganz brauchbar ist, wenn sie auch nicht immer so scharfe Zahlen liefern wird wie die Methoxylbestimmung. Es liegt dies in der Natur der Sache, und wir möchten sagen, dass diese Methode eine mehr individualisirende ist. Bei je niederer Temperatur sich die Jodhydrate zersetzen, desto besser werden die Zahlen ausfallen.

---

1 Das Codeïn betreffend möchten wir bemerken, dass es uns nicht gelungen ist, mehr als Eine Methylgruppe am Stickstoff nachzuweisen. Dasselbe gilt vom Morphin, welches wir zweimal nach II behandelt, ohne mehr als Eine Methylgruppe constatiren zu können.

2 Zeisel und Johanny, Monatshefte für Chemie, IX, 878, haben unter Zusatz von Essigsäure-Anhydrid folgende Zahlen erhalten: $OCH_3$ 23·18 und 22.46 = $CH_3$ 11·18 und 10·86. Mit Rücksicht auf unseren Zweck haben wir das Hinzufügen von Essigsäure-Anhydrid mit Absicht unterlassen.

Im Allgemeinen möchten wir sagen, dass der Fehler fast nie grösser ist als 15% und selten kleiner als 3% des gesammten Alkyls. Bei der Beurtheilung der Resultate wird man berücksichtigen müssen, ob das Jodsilber rein gelb oder grau ist, weil im letzteren Falle der Fehler fast immer anstatt negativ positiv wird. Man kann nach unseren Erfahrungen die Anwesenheit oder Abwesenheit eines Alkyls mit Sicherheit nur dann diagnosticiren, wenn die Differenz in den theoretisch geforderten Zahlen für je Eine Alkylgruppe mehr als 2% ausmacht oder, mit anderen Worten, wenn das Moleculargewicht der zur Untersuchung gelangenden methylhaltenden Verbindung nicht grösser ist als ungefähr 650.

Es bedarf wohl keiner Erwähnung, dass die Bestimmung selbst uns in der Regel über die Natur des Alkyls (ob $CH_3$ oder $C_2H_5$) nichts aussagen kann.

Es ist weiterhin klar, dass die Methode nur dann ein quantitativ befriedigendes Resultat liefern kann, wenn die zu untersuchende Verbindung ein jodwasserstoffsaures Salz zu liefern im Stande ist. Von den Substanzen, welche sich mit Jodwasserstoff nicht verbinden, haben wir das *n*-Äthylpyrrol, Methylcarbazol und Cholestrophan untersucht. In allen diesen Fällen konnte von einem quantitativen Verlauf der Reaction nicht die Rede sein, und doch war bei Anwendung von Jodammonium die Menge des Jodsilbers in der Regel bedeutender als bei einem rein negativen Resultat, so dass man auch hier häufig qualitativ die Anwesenheit von Alkyl am Stickstoff wird nachweisen können.

Bei Körpern, die mehr als Ein Stickstoffatom enthalten, ist es im Grunde möglicherweise erforderlich, dass die Jodwasserstoffsäure sich an den Stickstoff anlagert, welcher das Alkyl gebunden enthält. Ist dies nicht der Fall, so kann vielleicht auch hier von einem quantitativen Verlauf nicht die Rede sein. In diese Classe von Ausnahmen gehört vielleicht das symmetrische Methylphenylhydrazin. Diese Substanz bildet die einzige wirklich räthselhafte Ausnahme, welche uns im Verlaufe unserer Studien untergekommen ist. Durch die Güte der Herren Knorr und Roser, denen wir hiemit unseren besten Dank abstatten, waren wir in der Lage, diesen Körper von ver-

schiedener Darstellungsweise zu untersuchen und haben im Ganzen vier Bestimmungen vorgenommen. Das Resultat dieser Versuche war merkwürdigerweise das, dass wir in allen vier Fällen fast übereinstimmend nur die Hälfte der theoretisch erforderlichen Zahl erhalten haben. Diesem Räthsel wollen wir in der Folge noch weiter nachgehen, sowie auch noch einige der seltenen noch nicht genügend studirten Alkaloide in den Kreis unserer Betrachtungen ziehen. Wir können in dieser Beziehung schon heute erwähnen, dass beispielsweise beim Sparteïn und Pilocarpin unsere Resultate mit den in der Literatur vorliegenden Angaben nicht übereinstimmen.

Im Sparteïn konnten wir kein Methyl nachweisen, während im Pilocarpin nur Eine Alkylgruppe vorgefunden wurde. Das Weitere darüber, sowie über einige andere Versuche soll so bald als möglich folgen.

Es sei schliesslich bemerkt, dass wir uns bestreben wollen, den Apparat derart zu modificiren, dass wir die Bestimmung auch unter vermindertem Druck vornehmen können. Wir versprechen uns davon eine noch bessere Übereinstimmung zwischen den experimentellen und theoretisch berechneten analytischen Daten.

---

## XXIII. SITZUNG VOM 8. NOVEMBER 1894.

Herr Prof. Dr. Ph. Knoll in Prag übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: »Graphische Versuche an den vier Abtheilungen des Säugethierherzens«.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Beiträge zur Kenntniss der regenscheuen Blüthen, nebst Nachträgen zu meinen phytodynamischen Untersuchungen«, von Prof. Dr. Anton Hansgirg an der k. k. böhm. Universität in Prag.
2. »Über Curven fünfter Ordnung mit vier Doppelpunkten«, von Dr. Jan de Vries, Docent an der polytechnischen Schule in Delft.

Herr Dr. Norbert Herz in Wien überreicht eine Abhandlung: »Über eine unter den Ausgrabungen auf Rhodus gefundene astronomische Inschrift«.

Der Vorsitzende, Herr Vicepräsident Prof. E. Suess, überreicht einen vorläufigen Bericht von Prof. Dr. V. Hilber in Graz über seine im Auftrage der kaiserl. Akademie unternommene geologische Reise in Nordgriechenland und Makedonien 1894.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. F. Mertens überreicht folgende zwei Abhandlungen:

1. »Über die Äquivalenz der reducirten binären quadratischen Formen von positiver Determinante«.

2. »Über den quadratischen Reciprocitätssatz und die Summen von Gauss«.

---

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Institut Botanico-Géologique Colonial de Marseille, Annales. I^ère^ Série, I^ère^ Année, I^er^ Vol. (1893). Publiées sous la direction de M. Le Professeur Ed. Heckel. Paris, 1893; 8°.

---

## XXIV. SITZUNG VOM 16. NOVEMBER 1894.

Das c. M. Herr Prof. G. Goldschmiedt übersendet eine im Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag begonnene, im Universitätslaboratorium in Göttingen zu Ende geführte Arbeit des seither verstorbenen Dr. Heinrich Mach, betitelt: »Untersuchungen über Abietinsäure« (II. Mittheilung).

Herr Ingenieur H. Guzmann, Professor an der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz, übermittelt ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität mit der Aufschrift: »Beschreibung und zugehörige Skizzen eines neuen Grundprincipes der Construction von Schiffsrädern und Schiffsschrauben«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. J. Wiesner überreicht den fünften Theil seiner Pflanzenphysiologischen Mittheilungen aus Buitenzorg unter dem Titel: »Studien über die Anisophyllie tropischer Gewächse«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. C. Toldt überreicht eine Abhandlung von Dr. Josef Lartschneider, em. Assistent der II. anatomischen Lehrkanzel an der k. k. Universität in Wien, betitelt: »Die Steissbeinmuskeln des Menschen und ihre Beziehungen zum M. Levator ani und zur Beckenfascie (eine vergleichend anatomische Studie)«.

Herr Prof. Dr. Ed. Lippmann überreicht eine im III. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeit des Herrn Paul Cohn: »Über einige Derivate des Phenylindoxazens«.

# Untersuchungen über Abietinsäure

(II. Mittheilung)

von

Dr. **Heinrich Mach.** †

Aus den chemischen Laboratorien der k. k. deutschen Universität in Prag und der k. Universität in Göttingen.

(Mit 1 Textfigur.)

In der ersten Mittheilung[1] wurde der Beweis dafür erbracht, dass der krystallisirende Bestandtheil, der nach verschiedenen Verfahrungsweisen aus verschiedenen amerikanischen Colophoniumsorten isolirt werden kann, unter allen Umständen identisch und eine einheitliche Substanz ist, dass ihr aber keine der bisher für dieselbe in Vorschlag gebrachten Formeln zukommt. Die Zusammensetzung der Substanz, für welche der Name Abietinsäure beibehalten worden ist, entspricht vielmehr, nach zahlreichen, von Präparaten, die auf verschiedenen Wegen aus mehreren Colophoniumsorten gewonnen worden waren, ausgeführten Analysen und ebullioskopischen Moleculargewichtsbestimmungen, der Formel $C_{19}H_{28}O_2$.

Im Nachstehenden wird über das seither fortgesetzte Studium der Abietinsäure berichtet.[2]

---

[1] Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, mathem.-naturw. Classe, Bd. 102, Abth. II. b, S. 184 und Monatshefte für Chemie, 1893, S. 186.

[2] Die vorliegende Arbeit des leider so früh verstorbenen, hochbegabten und vielversprechenden jungen Autors konnte nach dessen ausführlichen nachgelassenen Aufzeichnungen nahezu wortgetreu zusammengestellt werden.

Goldschmiedt.

Reine Abietinsäure stellt, wie bereits mitgetheilt wurde, farblose, zugespitzte Krystalle vor, die scharf bei 153—154° schmelzen; sie ist unlöslich in Wasser, hingegen leicht löslich in wässerigen Alkalien, Äthyl-, Methylalkohol, Äther, Aceton, Eisessig, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol; bei allen diesen Lösungsmitteln ist die Löslichkeit in der Wärme bedeutend grösser als in der Kälte. Durch langsames Verdunsten einer absolut alkoholischen Lösung wurden mehrmals grössere messbare Krystalle erhalten.

Herr H. Graber, Assistent am mineralogischen Institute der Universität in Prag, hat die krystallographische Untersuchung dieser Krystalle durchgeführt und theilt darüber Folgendes mit: »Die erste krystallographische Untersuchung der Abietinsäure rührt von M. Siewert[1] her; er beschreibt die Krystalle als lanzettförmige, dünne, zu Krystallbüscheln vereinigte Blättchen, deren Winkel an der Spitze 45° beträgt. Die Krystalle, die er erhielt, erreichten eine Länge von 6—8 *mm* bei einer Dicke von 1 *mm*. Sie waren »weiss«, was wohl »farblos« bedeuten soll. Nach Siewert's früherer Ansicht gehören die Krystalle, die eine dreiseitige Form besitzen, dem ein- und eingliedrigen Systeme an, »was aber durch die hemiedrische Ausbildung sehr in Frage gestellt wird«. Die Form der Krystalle entspricht ungefähr der in der Figur, nur mit dem Unterschiede, dass die Endfläche 001 nicht vorhanden ist, die Krystalle also dreiseitige, spitze Blättchen darstellen. Inwieweit die von Siewert gefundenen Winkelwerthe mit den der übrigen Beobachter übereinstimmen, ist aus der Tabelle ersichtlich.

In den Sechziger Jahren untersuchte v. Lang[2] die Krystalle der von Maly dargestellten Säure. Auch er beschreibt sie als dünne, spitze Blättchen, die an einem Ende stets abgebrochen waren. Das Krystallsystem ermittelt v. Lang triklin.

Im Jahre 1880 unternahm Wulf[3] eine Untersuchung der von Kelbe aus Harzöl dargestellten Abietinsäure. Auch diese Krystalle sind als trikline bezeichnet worden.

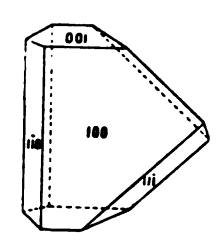
[1] Zeitschr. für die gesammten Naturwissenschaften, von Giebel und Heinz, 14, S. 311, Taf. II.

[2] In Maly's IV. Mittheilung, Journal für prakt. Chemie, 96, S. 164.

[3] In Kelbe's Mittheilung, Ber. der deutschen chem. Gesellsch., 13, S. 888.

Fock[1] untersuchte eine nach Flückiger's Methode dargestellte Säure. Das Krystallsystem ist nach ihm monoklin; Hemimorphie nicht unwahrscheinlich. Auch die von Wulf und Fock gemessenen Krystalle waren an einem Ende abgebrochen.

Die, Gegenstand vorliegender Untersuchung bildenden Krystalle sind durch langsames Verdunstenlassen einer äthylalkoholischen Lösung der Säure erhalten worden. Es sind theils ringsum deutlich ausgebildete, theils abgebrochene, farblose, bis 5 *mm* grosse und nach 100 tafelförmig ausgebildete Individuen (Figur). Fasst man die kleine Fläche senkrecht zur Symmetrieebene als 001 auf, so ergeben sich für die übrigen Flächen die Symbole $1\bar{1}0$ und $\bar{1}\bar{1}0$ des aufrechten Prismas, $\bar{1}11$ und $11\bar{1}$ der positiven Pyramide, ferner 100 und $\bar{1}00$ als Querflächen.




Die Signale waren meist gut, ausgenommen die der stark parquettirten Querfläche 100 und $\bar{1}00$.

Krystallsystem: monoklin-hemimorph.

Zur Bestimmung des Axenverhältnisses wurden folgende aus den Mittelwerthen der besten Messungen sich ergebenden Winkel benutzt:

$$100 : 1\bar{1}0 = 47°10'$$
$$001 : 1\bar{1}0 = 75\ 11$$
$$001 : \bar{1}10 = 60\ 18$$

Axenverhältniss:

$$\beta = 112°19'$$
$$a : b : c = 1{\cdot}1866 : 1 : 0{\cdot}9899;$$

nach Fock:

$$\beta = 112°28'$$
$$a : b : c = 1{\cdot}1811 : 1 : ?$$

Aus der nachstehenden Tabelle ist ersichtlich, dass die von Mach dargestellte Säure krystallographisch mit der von Fock gemessenen vollkommen identisch ist. höchst wahr-

[1] Groth's Zeitschr. für Krystallographie, 1885, VII, S. 58.

| Siebert* | | | v. Lang | | | Wulf* | | | Fock | | Graber | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Buchstaben | Muthmassliche Symbole | Gemessen | Buchstaben | Muthmassliche Symbole | Gemessen | Buchstaben | Muthmassliche Symbole | Gemessen | Symbole | Gemessen | Symbole | Gemessen | Berechnet |
| | | | | | | | | | 100.001 | 67°32' | 100.001 | 67°37' | 67°41' |
| *S* : *A* | 110 : 100 | 48° | | | | *a* : *b* | 100.110 | 47° | | | 100.11̄0 | 47 43 | 47 40 |
| | | (132°) | | | | | | (133°) | 001.11̄0 | 75°4 | 001.11̄0 | 75 13 | 75 11 |
| | | | | | | | | | | (ber. 75°5') | 001.1̄10 | 60 18 | 60 18 |
| | | | *m* : *c* | 100.11̄1 | 104° 0' | | | | | | 1̄1̄0.110 | 105 30 | 105 37 |
| | | | | | berechnet (104°35') | | | | | | 001.1̄1̄0 | 104 54 | 104 49 |
| *S* : *S'* | 110.1̄10 | 84° | | | | *b* : *c* | 110.110 | 86° | 110.1̄1̄0 | 84°40' | 11̄0.1̄10 | 84 33 | 84 40 |
| | | (96°) | *a* : *n* | 100.1̄10 | 131 30 | | | (94°) | | | 110.100 | 132 30 | 132 20 |
| | | | | | | | | | | | 1̄00.001 | 112 26 | 112 19 |
| | | | | | | | | | | | 100.1̄11 | 109 36 | 109 15 |
| | | | *n* : *c* | 1̄1̄0.11̄1 | 133 30 | *b* : *d* | 110.111 | 42° | | | 110.1̄11 | 135 32 | 135 29 |
| | | | | | | | | (138°) | | | 001.111̄ | 118 52 | 119 45 |
| *A* : *x* | 110.1̄1̄1̄ | 70° | *a* : *c* | 100.11̄1 | 69 | *a* : *d* | 100.111 | 68°30' | | | 100.111 | 70 32 | 70 45 |
| | | (110°) | | | | | | (111°30') | | | 111.111 | 96 30 | 96 46 |

* Siebert und Wulf geben statt der Normalwinkel die direct mit dem Anlegegoniometer gemessenen (inneren) Winkel an. In der Tabelle sind beide angeführt; die inneren Winkel sind eingeklammert.

scheinlich stimmt sie auch mit der von v. Lang und von Wulf gemessenen überein. Die Winkelunterschiede bei den von v. Lang und Wulf untersuchten Krystallen sind wohl nur auf schlechte Beschaffenheit der Flächen zurückzuführen.

Eine unvollkommene Spaltbarkeit ist nach 001 und 100 beobachtet worden. Nach 001 waren an einigen Krystallen Spaltrisse entstanden. Wulf hat Spaltbarkeit nach der tafelförmigen Fläche beobachtet; v. Lang und Fock geben keine Spaltbarkeit an.

Die Ebene der optischen Axe liegt parallel zur Längsfläche 010.

Auf der Querfläche 100 wurde, am Rande des Gesichtsfeldes, das Austreten einer optischen Axe beobachtet; die nämliche Beobachtung machte auch v. Lang.

Das Bild der andern optischen Axe wird sichtbar auf einer parallel 001 geschliffenen Platte. Dieses scheint geneigt gegen die Normale zu dieser Fläche. Fock bemerkte durch seine Fläche 001 ebenfalls das Austreten einer optischen Axe unter ähnlichen Umständen.

An der zu 001 parallelen Platte ist überdies der negative Charakter der Doppelbrechung bestimmt worden.

Dispersion $\rho < v$ um die negative Mittellinie $\mathfrak{a}$. Die Axe grösster Elasticität $\mathfrak{a}$ bildet auf Platten parallel 010 mit der Kante 010.100 einen Winkel von circa 13° im Sinne des Uhrzeigers«.

Die Abietinsäure zeigt einige sehr charakteristische Farbenreactionen, welche sie mit dem Gallen-Cholestearin gemeinsam hat. Wird eine geringe Menge Abietinsäure in trockenem Chloroform gelöst, etwas Essigsäureanhydrid, hierauf einige Tropfen concentrirte Schwefelsäure zugesetzt, so tritt zunächst eine purpurrothe, rasch durch violett und blau in tiefes Schwarzroth übergehende Färbung auf, welche schliesslich einer grünlichen Missfärbung Platz macht. Ganz ähnliche Reactionen geben noch viele andere Körper, wie z. B. Amyrin, Gentiol, Urson, Vitin und viele Glieder der Terpengruppe. W. Seifert[1] hat kürzlich Beiträge zu dieser Reaction geliefert, indem

Monatshefte für Chemie, 1893, S. 726.

er die Absorptionsspectra der Lösungen von Vitin, Abietinsäure und Urson in Schwefelsäure und in Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid untersuchte; in seiner Abhandlung finden sich dieselben graphisch dargestellt.

Wird Abietinsäure auf einem Uhrglase mit 3 Volumen concentrirter Salzsäure und 1 Volumen Eisenchloridlösung vorsichtig zur Trockene gebracht, so löst sich ein Theil der Substanz auf, während die ungelöst gebliebenen Kryställchen eine violette, dann ins Bläuliche sich ziehende Färbung annehmen. Auch diese Reaction theilt die Abietinsäure mit dem Cholestearin, dem Gentiol und dem Urson, wie W. Gintl[1] jun. nachgewiesen hat.

Beim Verdampfen von Abietinsäure mit Salpetersäure zur Trockene und Befeuchten des hiebei bleibenden Rückstandes mit Ammoniak tritt Rothfärbung auf.

Abietinsäure, auch das reinste Präparat, löst sich in kalter, concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe auf; wird eine solche Lösung mit Chloroform kräftig durchschüttelt, so färbt sich die Chloroformschichte rosa, während die Schwefelsäure nach einiger Zeit eine schwache grüne Fluorescenz annimmt.

Abietinsäure ist, wie schon Haller beobachtet hat, optisch activ, und zwar stark linksdrehend.

Einige vorläufige Bestimmungen ergaben:

1. Abietinsäure aus Colophonium K.[2] mit Salzsäure dargestellt) in alkoholischer Lösung. (Schmelzpunkt der Säure 153—154°.)

$$c = 6\cdot4816$$
$$\alpha = -3\cdot693°$$
$$l = 1\,dm$$
$$[\alpha]_D = -56\cdot97$$

nach weiterem einmaligen Umkrystallisiren in alkoholischer Lösung (Schmelzpunkt unverändert):

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1893, S. 266.

[2] Siehe I. Mittheilung.

| | I. | II. |
|---|---|---|
| $c$ | $= 6 \cdot 3475$ | |
| $\alpha$ | $= -4 \cdot 2495°$ | $-4 \cdot 2745°$ |
| $l$ | $= 1\,dm$ | $1\,dm$ |
| $[\alpha]_D$ | $= -66 \cdot 94$ | $-67 \cdot 34$ |

nach weiterem dreimaligem Umkrystallisiren (Schmelzpunkt unverändert):

$$c = 3 \cdot 2448$$
$$\alpha = -2 \cdot 163°$$
$$l = 1\,dm$$
$$[\alpha]_D = -66 \cdot 66$$

Haller fand für seine reinste Abietinsäure $[\alpha]_D = -53$, Dietrich $\pm 48$.

## Salze der Abietinsäure.

Schon in der ersten Abhandlung wurde erwähnt, dass vielfache, unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführte Versuche, neutrale Salze der Abietinsäure zu erhalten, vergeblich gewesen sind; es wurden stets Substanzen, von wechselnder, mit der Formel der Abietinsäure nicht im Einklange stehender Zusammensetzung erzielt; nur ein gut krystallisirendes saures Kaliumsalz $C_{19}H_{27}O_2K$, $3C_{19}H_{28}O_2$, das auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt werden konnte, ist schon damals beschrieben worden. Es ist im Verlaufe der fortgesetzten Versuche schliesslich gelungen, auch das neutrale Kalium- und Barium-, sowie ein saures Ammonsalz zu gewinnen.

Neutrales Kaliumsalz. Es wird erhalten, wenn eine alkoholisch-ätherische Lösung der Abietinsäure durch einige Tage mit überschüssigem Kaliumcarbonat gekocht wird: 18 *g* Abietinsäure, 4·4 *g* reines, trockenes, natriumfreies Kaliumcarbonat, 120 $cm^3$ absoluter Alkohol und 100 $cm^3$ Äther wurden 170 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dieser Zeit ist das Kaliumcarbonat bis auf einen geringen zurückbleibenden Überschuss gelöst. Die filtrirte Lösung scheidet im Vacuum blumenkohlartige Krystallaggregate oder lange, seideglänzende, zu breiten Büscheln vereinigte Krystalle aus. Diese sind rein weiss, in kaltem, leichter in heissem Wasser, in Alkohol und in

Äther löslich. Das Salz lässt sich wohl aus Alkohol, nicht aber aus Wasser umkrystallisiren. Eine wässerige Lösung scheidet sowohl bei Luftzutritt, als auch im Vacuum eine seifenartige, fast ölige, weisse Masse aus. Wie aus den nachstehenden Analysen hervorgeht, ist das Salz nicht rein, und die erhaltenen Werthe dürfen nicht als Stütze für die Formel $C_{19}H_{28}O_2$ herangezogen werden.

Es ist wohl sehr wahrscheinlich, dass das Salz während des langen Kochens Sauerstoff aufgenommen hat. Trotz wiederholter Reinigung durch Umkrystallisiren konnte es nicht in bessere Form gebracht werden. Immerhin zeigen die Analysen, dass wirklich ein neutrales Salz $C_{19}H_{27}O_2K$ vorliegt:

I. 0·2285 *g* Substanz, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0·5782 *g* Kohlensäure, 0·1741 *g* Wasser und 0·0333 *g* Kaliumoxyd.

II. 0·2152 *g* Substanz, wie bei I getrocknet, gaben 0·5412 *g* Kohlensäure, 0·1624 *g* Wasser und 0·0318 *g* Kaliumoxyd.

III. 0·2438 *g* Substanz, im Vacuum bei 120° getrocknet, gaben 0·6111 *g* Kohlensäure, 0·1847 *g* Wasser und 0·0368 *g* Kaliumoxyd.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | | Berechnet für $C_{19}H_{27}O_2K$ |
|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | |
| C | 69·04 | 68·60 | 68·68 | 69·94 |
| H | 8·46 | 8·38 | 8·43 | 8·28 |
| K | 12·09 | 12·25 | 12·30 | 11·96 |

Es ist versucht worden, nach zahlreichen anderen Methoden neutrales Kaliumsalz darzustellen; sämmtliche in dieser Richtung angestellten Versuche ergaben jedoch ein negatives Resultat.

Neutrales Bariumsalz. Aus dem eben beschriebenen Kaliumsalze kann eine Bariumverbindung dargestellt werden, welche, wie die weiter unten angeführte Analyse lehrt, die Zusammensetzung eines neutralen Salzes hat. Eine Lösung von abietinsaurem Kalium in Wasser wurde mit einer ebensolchen von reinstem Bariumacetat versetzt, die hiebei

entstehende weisse voluminöse Fällung abgesaugt und sehr sorgfältig mit Wasser gewaschen. Das Salz stellt ein amorphes weisses Pulver dar, welches sich bei Luftzutritt rasch gelb färbt.

I. 0·2050 *g* Substanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet gaben 0·4830 *g* Kohlensäure, 0·1480 *g* Wasser und 0·0440 *g* Bariumoxyd.

II. 0·7901 *g* Substanz gaben mit Schwefelsäure abgeraucht 0·2556 *g* Bariumsulfat.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $(C_{19}H_{27}O_2)_2Ba$ |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| C | 64·25 | — | 64·14 |
| H | 7·63 | — | 7·59 |
| Ba | 19·22 | 19·02 | 19·27 |

Saures Ammoniumsalz. Abietinsäure löst sich leicht in warmem wässerigem oder alkoholischem Ammoniak; die Lösungen erstarren beim Erkalten zu einer steifen Gallerte, welche nicht in krystallisirte Form zu bringen ist. Es gelingt aber leicht, nach den beiden im Folgenden beschriebenen Methoden ein schön krystallisirtes Ammoniumsalz von der Zusammensetzung $C_{19}H_{27}O_2(NH_4).C_{19}H_{28}O_2$ darzustellen.

1. 5 *g* Abietinsäure werden mit 10 *g* käuflichem Ammoniumcarbonat und 35 *cm*³ Alkohol 4 Stunden unter Ersatz des verdampfenden Alkohols bei circa 60° digerirt. Die Lösung färbt sich gelb und scheidet beim Erkalten grosse, zu Drusen vereinigte prismatische Krystalle ab, die nach einmaligem Umkrystallisiren rein weiss und analysenrein sind.

2. Dasselbe Salz wird erhalten, wenn durch eine kalte alkoholische Lösung von Abietinsäure (1:6) ein ziemlich rascher Strom von Kohlensäure und Ammoniak geleitet wird; die Lösung scheidet, nach dem Verjagen des überschüssigen Ammoniaks auf dem Wasserbade, im Vacuum eine reichliche Krystallisation des oben beschriebenen Salzes ab.

Das Salz ist sehr beständig, leicht löslich in warmem Alkohol oder Äther, unlöslich in Wasser.

I. 0·2347 *g* Substanz (nach Methode 1 dargestellt), im Vacuum getrocknet, gaben 0·6608 *g* Kohlensäure und 0·2086 *g* Wasser.

II. 0·2734 *g* Substanz (nach Methode 2 dargestellt), im Vacuum getrocknet, gaben 0·7705 *g* Kohlensäure und 0·2430 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | Berechnet für |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | $C_{19}H_{27}O_2(NH_4).C_{19}H_{28}O_2$ |
| C...... | 76·78 | 76·85 | 76·89 |
| H...... | 9·87 | 9·87 | 9·94 |

---

Nach verschiedenen Methoden und unter Einhaltung verschiedener Versuchsbedingungen sind eine Anzahl von Calcium-, Barium-, Kupfer- und Silberverbindungen erhalten worden, deren Elementaranalyse deutlich erkennen liess, dass dieselben vollkommen inhomogene Körper darstellten. Man kann sich die Bildung solcher Verbindungen einmal durch den sehr schwach sauren Charakter der Abietinsäure und dann durch den dissociirenden Einfluss, welchen die in Anwendung gekommenen Lösungsmittel — Alkohol und Wasser — auf die entstandenen Verbindungen auszuüben vermögen, erklären. Die schwache Acidität der Säure legte den Gedanken nahe, dass dieselbe mit der stärksten verfügbaren Base — Tetramethylammoniumhydroxyd — eine neutrale Verbindung zu bilden im Stande sein dürfte.

Es ist in der That gelungen, eine in prachtvollen, oft mehrere Centimeter langen und bis 8 *mm* breiten glashellen Prismen krystallisirende, wasserlösliche Tetramethylammoniumverbindung darzustellen; sobald aber die Krystalle aus der absolut alkoholischen Mutterlauge entfernt werden, trüben sie sich nach wenigen Minuten und zerfallen zu einem gelben, stark nach Trimethylamin riechenden Pulver, welches bei der Analyse die nachstehenden Werthe ergab:

0·2125 *g* Substanz gaben 0·5537 *g* Kohlensäure und 0·2010 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{19}H_{27}O_2(N(CH_3)_4)$ |
|---|---|---|
| C | 71·06 | 76·45 |
| H | 10·51 | 10·80 |

---

Abietinsäurechlorid. 11 *g* Abietinsäure wurden in trockenem Chloroform gelöst, und diese Lösung ist bei Ausschluss feuchter Luft zu 10 *g* Phosphorpentachlorid hinzugefügt worden; es tritt eine mässige Reaction unter schwacher Erwärmung ein. Das Lösungsmittel und das gebildete Phosphoroxychlorid werden im Vacuum abdestillirt. Der Rückstand stellt ein gelbes, zähes, dickflüssiges Öl dar, welches nicht umkrystallisirbar ist und bei —10 bis 12° fest wird. Es ist im Vacuum nicht unzersetzt destillirbar, sondern liefert hiebei ein dünnes, schwach fluorescirendes Öl von intensivem Isonitrilgeruch; dasselbe erstarrt bei —12° noch nicht und ist vielleicht identisch mit Maly's Abietenen.[1]

Abietinsäureamid. Durch Behandlung des Chlorides in absolut alkoholischer Lösung mit Ammoniak ist ein bei 63° schmelzendes, nur sehr schwer krystallisirendes Amid erhalten worden; dasselbe in einer zur Analyse brauchbaren Form darzustellen ist nicht gelungen.

Ebensowenig ist es gelungen, das aus dem Säurechlorid mit Anilin dargestellte Anilid und den aus dem Chloride mit Methylalkohol entstehenden Methylester in analysenreiner Form zu gewinnen.

### Oxydation von Abietinsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

Diese Reaction ist bereits von Emmerling[2] studirt worden; doch hat dieser Forscher dabei nur weitgehende Oxydationsproducte, wie Kohlen-, Ameisen- und Essigsäure beobachtet. Bei mässiger Oxydation wird aber, wie im Fol-

[1] Abietene nannte Maly die bei der Destillation von Abietinsäure mit Phosphorpentachlorid entstehenden Kohlenwasserstoffe.

[2] Ber. der deutschen chem. Gesellsch., XII, S. 1411.

genden gezeigt werden soll, glatt und in guter Ausbeute eine Ketonsäure von der Formel $C_{10}H_{16}O_3$ gebildet.

20 *g* Abietinsäure wurden in einem Liter zweiprocentiger Kalilauge gelöst und zu dieser Lösung, in kleinen Portionen, eine Auflösung von 20 *g* Kaliumpermanganat in 1 *l* Wasser hinzugefügt. Die Oxydation vollzog sich ziemlich rasch unter Erwärmung. Die vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltrirte hellgelbe Lösung wird mit Kohlensäure gesättigt und zur Trockene verdampft. Der Rückstand wird mehrmals mit heissem, absolutem Alkohol extrahirt, wobei ein weisses, hauptsächlich aus Kaliumcarbonat und -oxalat bestehendes Salzgemisch ungelöst bleibt. Der Verdampfungsrückstand des alkoholischen Auszuges wurde in Wasser gelöst; aus dieser Lösung fällt, auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, ein weisser flockiger Niederschlag, der abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen wurde. Das Filtrat enthält keine organische Substanz mehr; es ist demnach der vorliegende Körper das einzige primäre Reactionsproduct. Die Substanz ist amorph und lässt sich auf keine Weise krystallisirt erhalten, hat sauren Charakter, ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in wässerigen Alkalien, in Ammoniak, Alkohol, Äther und Benzol; eine heiss bereitete Benzollösung erstarrt beim Erkalten zu einer steifen Gallerte; dieses Verhalten zeigen selbst sehr verdünnte Lösungen. Durch Auflösen in Benzol und Fällen mit Petroläther und Wiederholen dieser Operation kann der Körper gereinigt werden: er stellt dann ein rein weisses, kreidiges Pulver vom Schmelzpunkte 123° dar und wurde, im Vacuum getrocknet, analysirt:

0·2317 *g* Substanz gaben 0·5558 *g* Kohlensäure und 0·1858 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{10}H_{16}O_3$ |
|---|---|---|
| C ....... | 65·42 | 65·22 |
| H ....... | 8·91 | 8·69 |

Dem Körper scheint demnach die Formel $C_{10}H_{16}O_3$ zuzukommen, welche durch Derivate zu stützen bisher nicht

gelungen ist, da solche in brauchbarer Form nicht erhalten werden konnten. Diese Verbindung dürfte wohl als Ketonsäure anzusprechen sein, denn sie gab in alkalischer Lösung mit Brom behandelt, reichliche Mengen von Tetrabromkohlenstoff,[1] welcher aus der Reactionsflüssigkeit mit Wasserdampf abgeblasen und dann an seinem Schmelzpunkt 90—91° (Lit. 92°5) erkannt werden konnte; aus der rückständigen alkalischen Lösung kann sonst kein weiteres Zersetzungsproduct isolirt werden; ein grosser Theil der Säure wird unverändert wiedergewonnen.

### Verhalten der Abietinsäure in alkalischer Lösung gegen Brom.

5 *g* Abietinsäure werden in circa 200 $cm^3$ schwacher Natronlauge gelöst und dann wird noch so viel Natronlauge zugesetzt, als die Lösung, ohne sich zu trüben, verträgt, hierauf wird so lange Brom in kleinen Portionen eingetragen, bis keine Entfärbung eintritt; während der Operation scheidet sich eine unbedeutende Menge weisser Flocken aus. Zur weiteren Verarbeitung wird die Flüssigkeit mit schwefliger Säure behandelt und schliesslich mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert. Hiebei fällt ein weisser, flockiger Niederschlag aus, der abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen und dann getrocknet, ein weisses, kreidiges, bromhaltiges Pulver darstellt. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform und kann durch mehrmaliges Auflösen in Benzol und Ausfällen mit Petroleumäther bromfrei erhalten werden; er färbt sich bei 130° braun und zersetzt sich bei 137° unter stürmischer Gasentwicklung.

0·1848 *g* Substanz, im Vacuum getrocknet, gaben 0·3160 *g* Kohlensäure und 0·0902 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4$ |
|---|---|---|
| C ....... | 61·39 | 61·85 |
| H ....... | 5·42 | 5·19 |

[1] Siehe Wallach, Liebig's Annalen, 275, 145

Auch bei dieser Verbindung ist es nicht gelungen, brauchbare Derivate darzustellen.

---

Die Abietinsäure ist in der Literatur häufig mit der Pimarsäure (aus Galipot und Colophonium di Bordeaux) identificirt worden. So sagt z. B. Maly in seiner III. Abhandlung: »Die Pimarsäure scheint nach den vorhandenen Mittheilungen nichts Anderes als Abietinsäure zu sein«, und diese nur vermuthungsweise ausgesprochene Ansicht ist in einige Lehrbücher (z. B. Gmelin-Kraut) übergegangen, obwohl sie durch die Untersuchungen von Duvernoy und Strecker eine Widerlegung erfahren hat.

Die beiden Säuren sind aber, wie aus den schönen Untersuchungen Vesterberg's einerseits und aus dem Inhalte der I. Mittheilung des Verfassers über Abietinsäure anderseits hervorgeht, zwei vollständig verschiedene Körper, wenngleich sie zu einander in naher Beziehung zu stehen scheinen.

Heute kann es nicht mehr zweifelhaft sein, dass die Abietin- und Pimarsäure nicht nur nicht identische, sondern auch nicht isomere Verbindungen sind.

Es war ursprünglich beabsichtigt, eine vollständige vergleichende Untersuchung der beiden in Rede stehenden Säuren vorzunehmen und vor Allem ihr Verhalten bei gleichen Reactionen zu studiren. Leider ist es aber nicht gelungen, aus den im Handel vorkommenden und dem Verfasser zugänglich gewesenen, als »Gallipot« bezeichneten Harzsorten Pimarsäure zu isoliren. Die Harze enthielten entweder überhaupt keine krystallisirbaren Bestandtheile, oder es konnte aus ihnen nur Abietinsäure abgeschieden werden. So ist beispielsweise auch ein französisches Colophonium aus Galipot untersucht worden; das in seinem äusseren Ansehen dem amerikanischen Colophonium völlig gleichende Harz war in der Fabrik der Firma Schimmel & Comp. aus Galipot bereitet worden und lieferte beim Behandeln mit Salzsäure in alkoholischer Lösung Abietinsäure in vortrefflicher Ausbeute (98% rohe, 34% analysenreine Substanz). Der Schmelzpunkt lag, wie bei allen früher untersuchten reinen Abietinsäure-Präparaten bei 153—154°.

0·2866 *g* der dreizehnmal umkrystallisirten Substanz gaben 0·8301 *g* Kohlensäure und 0·2535 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{19}H_{28}O_2$ |
|---|---|---|
| C ....... | 78·99 | 79·16 |
| H ....... | 9·83 | 9·73 |

Auch bei Anwendung von verdünntem Alkohol und Schwefelsäure konnte aus diesem Harze Abietinsäure vom Schmelzpunkte 153—154° dargestellt werden.

Die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens dieser vierzehnmal umkrystallisirten Säure in alkoholischer Lösung ergab Folgendes:

$$c = 2·261$$
$$\alpha = -1·560°$$
$$l = 1\,dm$$
$$[\alpha]_D = -69·96$$

Herr Dr. Vesterberg in Upsala hat dem Verfasser in dankenswerther Weise eine kleine Probe Dextropimarsäure zur Verfügung gestellt. Ihr Schmelzpunkt lag entsprechend Vesterberg's Angaben bei 212°, und sie hat bei der Analyse Zahlen ergeben, die mit den von Vesterberg gefundenen und von der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ geforderten in vorzüglicher Übereinstimmung stehen:

0·2072 *g* Substanz, im Vacuum getrocknet, gaben 0·6027 *g* Kohlensäure und 0·1868 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{20}H_{30}O_2$ |
|---|---|---|
| C ....... | 79·33 | 79·47 |
| H ....... | 10·00 | 9·94 |

Das Ergebniss der vergleichenden Untersuchung der Abietin- und Pimarsäure ist demnach, dass die beiden Säuren nicht identisch und auch nicht isomer sind. Um die festgestellten Verschiedenheiten in ihren Eigenschaften besser hervortreten zu lassen, sollen diese in tabellarischer Form neben einander gestellt werden.

| | Abietinsäure $[\alpha]_D = -69 \cdot 96$ | Berechnet: $C_{19}H_{28}O_2$ | Berechnet: $C_{20}H_{30}O_2$ | Dextropimarsäure $[\alpha]_D = +59 \cdot 2$ | | Lävopimarsäure $[\alpha]_D = -27 \cdot 2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| % | Mittel aus 14 Analysen<br>Mach | | | Vesterberg | Mach | Vesterberg |
| C ........... | 79·97 | 79·16 | 79·47 | 79·28, 79·29 | 79·33 | 79·26 |
| H ............ | 9·84 | 9·73 | 9·94 | 9·96, 10·64 | 10·00 | 10·16 |
| Schmelzpunkt ... | 153—154° | | | 210—211° | | 140—150° |
| | Gibt vorwiegend saure Salze wie:<br>$C_{19}H_{27}O_2K . 3C_{19}H_{28}O_2$<br>$C_{19}H_{27}O_2(NO_4) . C_{19}H_{28}O_2$<br>Neutrale Salze schwer erhältlich. | | | Die Darstellung neutraler Salze gelingt leicht. Saure Salze sind nicht erhalten worden. | | |
| Krystallform .... | triklin | | | rhombisch<br>(sphen. hemiëdrisch) | | rhombisch?<br>sphen. hemiëdrisch? |
| $a : b : c$ ......... | 1·1866 : 1 : 0·9899 | | | 0·81042 : 1 : 0·61407 | | 0·71627 : 1 : 1·89533 |

## Anhang.

H. Mach hat sich während seines Aufenthaltes in Göttingen eingehend auch mit dem Studium der Metacopaïvasäure befasst. Anlass hiezu war der Umstand, dass für diese Substanz die Formel $C_{20}H_{20}O_2$ aufgestellt worden war, wodurch sie als Isomeres der Pimarsäure erschien. Über diese Untersuchung liegen ausführliche Aufzeichnungen und ein umfangreiches analytisches Materiale vor, von deren eingehenden Mittheilung Abstand genommen wird, weil die noch nicht abgeschlossene Arbeit von anderer Seite fortgesetzt und erst dann in extenso publicirt werden soll. Nachstehend nur ganz kurz die Hauptresultate Mach's.

Reine Metacopaïvasäure wies bei den Analysen einen um mehrere Procente höheren Kohlenstoffgehalt auf, als in der Literatur angeführt wird, sie besitzt die Formel eines Sesquiterpenalkohols $C_{15}H_{23}OH$ und dürfte das Anfangsglied der Cholestearinreihe sein; die in der Literatur als Cholestearine angeführten pflanzlichen und thierischen Cholestearine können als Homologe dieses Körpers aufgefasst werden; das Gallencholestearin dürfte das höchstmoleculare bekannte Glied dieser Reihe sein. Mach nennt die Substanz, von welcher schon Brix[1] nachgewiesen hatte, dass sie ein Alkohol ist — er hatte ihr aber die Formel $C_{20}H_{28}(OH)_2$ zugeschrieben — wegen ihrer unverkennbaren Ähnlichkeit mit Liebermann's[2] Cholestol — Metacholestol.

Metacholestol krystallisirt wie Gallen-Cholestearin aus wasserhaltigem Alkohol in Blättchen, aus Benzol und Petroleumäther in Nadeln. Es wurde ein Acetat, Propionat und Benzoat dargestellt, welche in ihrer Zusammensetzung mit obiger Formel im Einklange sind. Die Hydroxylgruppe ist gegen Brom austauschbar, die Verbindung $C_{15}H_{23}Br$ ist, wenn auch schwer, in schön krystallisirtem Zustande zu erhalten; sie gibt, in ätherischer Lösung mit Natrium behandelt, einen festen Kohlenwasserstoff von der wahrschein-

[1] Sitzungsber. der kaiserl. Akademie der Wissenschaften, Bd. LXXXIV, II. Abth. und Monatshefte für Chemie, 1881.

[2] Ber. der deutschen chem. Gesellschaft, 17, S. 871 und 18, S. 1803.

lichen Formel $C_{30}H_{46}$. Das Brom ist sehr fest gebunden, reagirt nicht mit Anilin oder Chinolin in der Siedehitze. Wird Metacholestol in eisessigsaurer Lösung mit Bromwasserstoff behandelt, so erhält man eine krystallisirte und scheinbar sehr reactionsfähige Verbindung von der Zusammensetzung $C_{15}H_{24}Br\,HBr$. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung entsteht als einziges Reactionsproduct in vorzüglicher Ausbeute ein krystallisirender Körper von den Eigenschaften eines Ketons, von welchem ein krystallisirtes Oxim und Hydrazon dargestellt worden ist. Weder Oxim, noch Hydrazon werden bei der Reduction in alkoholischer Lösung erheblich verändert.

**Goldschmiedt.**

---

# Über einige Derivate des Phenylindoxazens

(I. Mittheilung)

von

**Paul Cohn.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. Ed. Lippmann an der k. k. Universität in Wien.

Durch Cathcart und Victor Meyer's[1] Mittheilungen über die Indoxazenbildung ist die Thatsache bekannt geworden, dass das Halogen der orthosubstituirten Benzophenonoxime mit der grössten Leichtigkeit durch Alkali als Halogenwasserstoff abgespalten wird.

Diese Abspaltung vollzieht sich bei den Bromiden[2] leicht, bei den Chloriden langsamer, aber ebenfalls vollständig beim mehrstündigen Kochen, bei den Jodiden so leicht, dass eine fast vollständige Entjodung[3] sogar bei gewöhnlicher Temperatur eintritt. Es ist ferner durch V. Meyer und List[4] festgestellt worden, dass auch *o*-Nitrobenzophenonoxim beim Behandeln mit Alkali salpetrige Säure abspaltet und Indoxazen liefert.

In der Meta- und Parareihe dagegen bleibt die Indoxazenbildung gänzlich aus und zeigen die entsprechenden Oxime

---

[1] Berl. Ber. XXV., S. 1498, 3291.

[2] Verfahren zur Darstellung von Phenylindoxazen aus *o*-Brombenzophenonoxim mit alkohol. Kali. Deutsches Reichs-Patent Nr. 65826, vom 6. März 1892, Kl. 22, Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning, Höchst a. M.

[3] Frank Hall Thorp, Über die Oxime der ortho-substituirten Benzophenone. Inauguraldissertation, Heidelberg 1893.

[4] Berl. Ber. XXVI, 1256, 2451.

beim Erhitzen mit Alkali ganz jene Unangreifbarkeit, welche den aromatischen Halogenverbindungen im allgemeinen eigen ist.[1]

Das Phenylindoxazen ist ein Körper von hervorragender Krystallisationsfähigkeit, der sich in grossen, schneeweissen Krystallen abscheidet, zwischen 83 und 84° Celsius schmilzt,[2] sowie in Säuren und Basen unlöslich ist. Die nicht basische Eigenschaft dieser Verbindung ist aus der Structur-Formel leicht zu erklären, indem der Stickstoff einerseits mit einem Atom Sauerstoff und andererseits mit der Gruppe $C(C_6H_5)$ in Verbindung gedacht wird. In kleinen Mengen ist die Substanz unzersetzt destillirbar. Man kann den Körper als das Phenylsubstitutionsproduct eine dem Naphthalin und dem Inden[3] — worin der fünfgliedrige Ring durch den Oxazen-Ring ersetzt ist — analogen Benzo-Isoxazols oder Isoxazol-Indens, welches man nach V. Meyer passend als Indoxazen bezeichnet, auffassen.

```
      CH                        CH
   //    \  C                //    \  C
 CH         ——— CH         CH         ——— CH
 |        ||      ||       |        ||      ||
 CH         C     CH       CH         C      N
   \\    /    \  /           \\    /    \  /
      CH       CH2              CH       O
     Inden                     Indoxazen
```

Die Muttersubstanz des Phenylindoxazens zu gewinnen ist bisher nicht gelungen, die gewünschten Reactionen, um durch entsprechende Behandlung des *o*-Brom- oder *o*-Nitrobittermandelöls zum Indoxazen zu gelangen, blieben aus. Auch der Weg über das Oxim der Phenylglyoxylsäure führte nicht zum Ziele.

Das im phenylirten Zustande ausserordentlich beständige Indoxazen scheint sich phenylfrei sehr leicht in das Isomere Salicylnitril umzulagern, und zwar scheint diese mit ausser-

---

[1] Berl. Ber. XXVI, S. 1250; XXVI, S. 1657.

[2] Berl. Ber. XXV, S. 1499.

[3] Berl. Ber. XXII. S. 1830; XXIII, S. 1881, 1887. Vergl. übrigens auch Thiophen (V. Meyer), Berl. Ber. XVI, S. 1465; XVII, S. 2641, 2852, Imidazol, Ann. 184, 1; Berl. Ber. XIII, S. 511; Berl. Ber. XXII, S. 568, 1353, Thiazol und

```
         C.H—N \
Oxazol.   ||     > C.H.  Ann. S. 250, 273.
         C.H—O /
```

ordentlicher Leichtigkeit eintretetende Umlagerung durch die Anwesenheit eines beweglichen Wasserstoffatoms bedingt[1] zu sein.

$$C_6H_4\langle CH^* \cdot N \cdot O \rangle \qquad C_6H_4\langle CC_6H_5 \cdot N \cdot O \rangle$$

unbeständig — beständig

Auf Anregung des Herrn Geheimrathes Prof. Victor Meyer habe ich auf Grund von Versuchen, welche im Heidelberger Universitätslaboratorium begonnen und infolge der Veränderung meines Wohnortes hierorts fortgesetzt wurden, einige Derivate des Phenylindoxazens dargestellt, welche den Gegenstand der nachfolgenden I. Mittheilung bilden.

## Sulfurirung.

Phenylindoxazen ist gegen gewöhnliche conc. $H_2SO_4$ sehr beständig, auch beim längeren Digeriren und gelinden Erwärmen wird es nicht angegriffen, indem es auf Zusatz von Wasser wieder ausfällt. Wird es dagegen mit einer grösseren Menge $H_2SO_4$ (1 : 50) unter Druck auf 200—220° C. 24—36 Stunden erhitzt, so bildet sich unter geringer Bräunung und $SO_2$ Entwicklung ein im Wasser lösliches Product. Leichter und rascher gelingt die Sulfurirung bei Anwendung von $SO_3$hältiger Säure.

## Phenylindoxazendisulfosäure.

Trägt man 10 *g* Phenylindoxazen in 60 $cm^3$ etwa 40% $SO_3$hältiger Schwefelsäure ein und erwärmt man gelinde $\frac{1}{2}$ Stunde, so ist alles Indoxazen verschwunden. Mit relativ geringer Säuremenge, 1 Theil : 10 — 12 Theile Schwefelsäure, kommt man zum Ziele, wenn man circa 12 Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 200° C. erhitzt. Alle Versuche, eine Monosulfosäure zu erhalten, blieben ohne Resultat, dagegen bildet sich sofort eine Disulfosäure, indem die Analysen sämmtlicher Salze zu Gunsten einer Disulfosäure stimmen. Die freie

---

[1] Berl. Ber. XXV, S. 3297; Berl. Ber. XXVI, S. 2457; Berl. Ber. XXVI, S. 1250.

Säure, durch Zerlegen ihres Blei-Salzes mit Schwefelwasserstoff dargestellt, wurde in Form eines braunen Syrups erhalten. Derselbe ist in Alkohol löslich und wird die Säure aus diesem Mittel durch Äther in Form von festen weissen Krystallen gefällt.

### Phenylindoxazendisulfosaures Baryum
### $C_{13}H_7NO_7S_2Ba$.

Das mit viel Wasser verdünnte Sulfurirungsgemisch wird in der Wärme mit aufgeschlämmtem Baryumcarbonat versetzt. Man colirt vom ausgeschiedenen Baryumsulfat ab und kocht den Filterrückstand noch zweimal gut mit heissem Wasser aus. Das Baryumsalz krystallisirt nach dem Einengen des Filtrates aus der wässerigen Lösung in schönen weissen Blättchen, welche im kalten Wasser schwer, in Weingeist fast unlöslich sind und wird sofort in reinem Zustande erhalten.

Die Analyse der lufttrockenen Substanz ergab:

I. 0·3180 *g* Substanz, bis zur Gewichtsconstanz bei 110° C. getrocknet, gaben 0·0102 *g* $H_2O$.

Der Gewichtsverlust beim Trocknen entspricht 1 Molekül Krystallwasser.

In 100 Theilen:

| | Berechnet für $C_{13}H_7NO_7S_2Ba+H_2O$ | Gefunden |
|---|---|---|
| $H_2O$ ........ | 3·54 | 3·20 |

II. 0·3078 *g* wasserfreie Substanz lieferten beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0·1450 *g* $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

| | Berechnet für $C_{13}H_7N.O_7S_2Ba$ | Gefunden |
|---|---|---|
| Ba..... | 27·95 | 27·69 |

### Phenylindoxazendisulfosaures Blei
### $C_{13}H_7NO_7S_2Pb$

wurde in ähnlicher Weise, wie das vorstehend beschriebene Salz, aus der Sulfurirungsflüssigkeit durch Digestion mit Blei-

carbonat isolirt. Sobald eine abfiltrirte Probe mit Bleizucker keine Trübung mehr gibt, ist die Reaction beendet. Das Bleisalz krystallisirt wie das Barytsalz in Blättchen, welche im kalten Wasser ziemlich schwer, leicht in heissem und fast unlöslich in Alkohol sind.

Eine Metallbestimmung der bei 120° C. getrockneten Substanz ergab:

I. 0·5815 *g* wasserfreier Substanz lieferte 0·3170 *g* $PbSO_4$.

In 100 Theilen:

| | Berechnet für $C_{13}H_7NO_7S_2Pb$ | Gefunden |
|---|---|---|
| Pb..... | 36·9 | 37·23 |

Der Gewichtsverlust der lufttrockenen Substanz bei 120° C. war zu gering, um auf die Anwesenheit von Krystallwasser schliessen zu können.

Das Natriumsalz $C_{13}H_7NO(SO_3Na)_2$ wurde sowohl aus der freien Säure durch Neutralisation mit Soda, Eindampfen der Lösung und Fällung mit absolutem Alkohol, als auch durch Umsetzung direct aus dem Bleisalz dargestellt. Das Salz ist im Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt nur beim längeren Stehen. Am leichtesten wird es gereinigt durch Umkrystallisirung aus Alkohol, wobei man es in feinen zarten Nädelchen erhält. Eine an dem Natriumsalz vorgenommene Schwefelbestimmung (nach Carius) im zugeschmolzenen Rohr ergab:

0·3038 *g* Substanz lieferte 0·3582 *g* $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

| | Berechnet für $C_{13}H_7NO_7S_2Na_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| S...... | 16·05 | 16·15 |

Die Analyse spricht auch zu Gunsten einer Disulfosäure.

I. 0·4011 *g* bei 120° getrockneter Substanz lieferten 0·1462 *g* $Na_2SO_4$.

| | Berechnet für $C_{13}H_7NO_7S_2Na_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| Na..... | 11·53 | 11·83 |

II. 0·4425 *g* Substanz gaben 0·0383 *g* $H_2O$.

| | Berechnet für $C_{13}H_7NO_7S_2Na_2+2$ aq. | Gefunden |
|---|---|---|
| $H_2O$........ | 8·27 | 8·65 |

Das Kalisalz $C_{13}H_7NO(SO_3K)_2$ kann in analoger Weise erhalten werden wie das Natronsalz, indem man die freie Säure mit reiner Pottasche neutralisirt und die concentrirte Lösung in Alkohol giesst. Es lässt sich aus Weingeist leichter umkrystallisiren wie das Natronsalz und bildet ein körniges Krystallaggregat. In sehr reinem Zustande und von blendend weisser Farbe erhält man es aus dem Bleisalze, indem man dasselbe mit kohlensaurem Kalium kocht, bis eine Probe kein Blei mehr zeigt. Durch Concentrirung der dann so erhaltenen Lösungen erhält man das Salz in Form von kugeligen Krystallen; die wässerige Lösung wird durch starken Alkohol gefällt; aus Weingeist krystallisirt dasselbe in farblosen Prismen. Die Substanz enthält 1 Molekül Krystallwasser, das beim Erhitzen auf 110° entweicht.

0·4485 *g* lufttrockener Substanz gaben 0·1665 *g* $K_2SO_4$ und 0·0196 *g* $H_2O$.

| | Berechnet für $C_{13}H_7NO_7K_2S_2+H_2O$ | Gefunden |
|---|---|---|
| $H_2O$..... | 4·01 | 4·49 |
| K....... | 17·37 | 16·64 |

Das Silbersalz $C_{13}H_7NO(SO_3Ag)_2$ wird am besten erhalten, wenn man eine kalte concentrirte Lösung des Kali- oder Natronsalzes mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silber versetzt. Anfangs entsteht ein gelatinöser Niederschlag, der nach und nach ein mehr krystallinisches Gefüge annimmt. Man filtrirt, wäscht und trocknet vorsichtig im Dunklen. Beim Erwärmen und am Lichte wird das Salz bald zersetzt. Im Wasser ist es nicht unbedeutend löslich.

Analyse des phenylindoxazendisulfosauren Silbers:

0·3098 *g* Substanz gaben 0·1470 *g* AgCl+0·0068 *g* Ag.

In 100 Theilen:

| | Berechnet für $C_{13}H_7NO_7S_2Ag_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| Ag..... | 37·96 | 37·90 |

Das über Schwefelsäure getrocknete Salz ist krystallwasserfrei.

Es wurden noch ein Kalk-, Zink- und Cadmiumsalz erhalten. Ferner wurde durch Behandeln des Natriumsalzes mit Phosphorpentachlorid ein Sulfochlorid, und aus diesem mit kohlensaurem Ammon ein Sulfamid vom Schmelzpunkte 187—188° C. dargestellt. Die Körper sind zum Theile schlecht charakterisirt, und infolge dessen unterblieb vorläufig die Analyse, doch behalte ich mir vor, auf dieselben in einer II. Mittheilung noch näher zurückzukommen.

## Bromirung.

Lässt man Phenylindoxazen in einem Exsiccator über Brom stehen, so wird letzteres absorbirt und die Masse nach und nach flüssig. Über Natronkalk gestellt erstarrt dieselbe alsbald zu einem festen Kuchen von gelbbrauner Farbe, der aber im Allgemeinen sein Brom, zum Theil schon an der Luft, leicht abgibt. Mit Wasser gekocht wird das Indoxazen regenerirt. Wahrscheinlich liegt ein leicht zersetzbares Perbromid vor. Einmal erhielt ich beim Behandeln mit Brom unter Abscheidung von Bromwasserstoff ein Bisubstitutionsproduct in Form schöner weisser Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 148—149° C.

Dibromphenylindoxazen ist in Alkohol und Eisessig schwer, in Äther sehr leicht löslich. Mit Natriumäthylat 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht trat keine Abspaltung von Brom ein.

0·1546 *g* der auf dem Wasserbade getrockneten Substanz lieferten bei einer Halogenbestimmung im zugeschmolzenen Rohre nach Carius 0·1638 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

| | Berechnet für $C_{13}H_7NOBr_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| Br . . . . | 45·32 | 45·08 |

Ein Versuch, diesen Körper zum zweiten Male darzusteilen, ist mir nicht gelungen.

### Einwirkung schmelzenden Alkalis auf phenylindoxazendisulfosaures Natrium.

Das Natriumsalz wurde mit der vier- bis fünffachen Menge Ätzkali etwa $1^1/_2$ Stunde in einem Ölbade auf 250° C. erhitzt.[1] Die Masse reagirt erst unter starkem Aufschäumen, färbt sich dunkelroth und verwandelt sich schliesslich in eine feinblasige homogene Masse. Während der Schmelze ist der charakteristische Geruch organischer Stickstoffbasen zu verspüren. Nach dem Erkalten löst man in Wasser, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, wobei der Geruch von schwefliger Säure sehr deutlich wahrzunehmen ist. Nach vier- bis fünfmaligem Ausäthern bleibt ein rother, stark phenolartig riechender Körper, der schon auf dem Wasserbade sublimirt und adstringirend süsslich-bitter wie Resorcin schmeckt. Die Substanz gibt mit Bromwasser einen intensiv gelben Niederschlag, mit Eisenchlorid entsteht eine blauviolette Färbung, mit Phtalsäureanhydrid zusammengeschmolzen konnte keine Fluoresceinbildung beobachtet werden. Schwefel[2] oder Stickstoff[3] sind in dem Körper nicht enthalten. Derselbe ist in Wasser in der Kälte schwer, in Benzol, Xylol und Ligroin desgleichen, in Alkohol leicht löslich. Aus heissem Wasser umkrystallisirt schmolz er scharf bei 189° C.[4]

0·1486 g wasserfreier Substanz gab 0·0496 g $H_2O$ und 0·3302 g $CO_2$.

[1] Barth und Schreder, Phenolschmelze. Ber. [illegible] XII, S. 418.

[2] Schwefelprobe nach Ann. 136, S. 9[illegible].

[3] Stickstoffprobe nach Ann. 48, S. 337.

[4] Diese Untersuchung wurde noch im Heidelberger Universitätslaboratorium ausgeführt.

Dies entspricht in 100 Theilen:

C........60·60
H........ 3·71

Es wurde vermuthet, dass die Reaction nach dem folgenden Schema vor sich gegangen sei und dachte ich daher eine Dioxysalicylsäure zu finden.

```
         C
        / \                                    H
   OH /     \______ OH    HHO     OH—|—COOH
     |       |      |                    C
   OH \     /\    // N  + HHO = OH—|—OH
        \ /     \/                       H
         C     COOH
                |
              C6H5OH
```

Der resultirende Körper sollte also eine Trioxybenzoesäure $C_6H_2(OH)_3COOH$ sein, doch stimmt die Analyse nicht darauf.

| | Berechnet für $C_7H_6O_5$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C......... | 49·41 | 60·60 |
| H......... | 3·51 | 3·71 |

Dagegen stimmen die Zahlen approximativ auf Salicylsäure, sowie auch auf ein fünffach hydroxylirtes Benzophenon.

| | Berechnet für Salicylsäure $C_7H_6O_3$ | Berechnet für $C_{13}H_{10}O_6$ |
|---|---|---|
| C......... | 60·87 | 59·54 |
| H......... | 4·35 | 3·81 |

Wegen Mangel an der äusserst langwierig und schwierig darzustellenden Substanz konnte ich das interessante Spaltungsproduct nicht mehr näher charakterisiren.

## Hydrirung.

Bei näherer Betrachtung der Structurformel des Indoxazens erschien es wahrscheinlich, dass Wasserstoff im Status nascens leicht einwirken wird und voraussichtlich die doppelte Bindung zur Lösung kommt, unter Bildung eines Dihydrophenylindoxazens.

$C_6H_5$ — C — N — O $+ 2H =$ $C_6H_5$ — C—H — N—H — O

Phenylindoxazen Phenylhydroindoxazen.

Nach Analogie des Acetessigesters, des Nitromethans u. s. w. könnte dann der negative Charakter der Imidgruppe dem zweiten Wasserstoffatom die Ersetzbarkeit durch K, Na oder von Säureresten verleihen.

Ferner war noch eine zweite Möglichkeit die Bildung eines Tetrahydrokörpers unter Aufspaltung des Indoxazenringes

$C_6H_5$ — C — N — O $+ 4H =$ $C_6H_5$ * — —C—H — $NH_2$ — OH

Meine bisherigen Versuche sprechen zu Gunsten der letzteren Ansicht, indem alle Analysen auf die Formel $C_{13}H_{13}NO$ stimmen. Der Structurformel gemäss ist der Körper als ein *o*-Kresol aufzufassen, wo in der Methylgruppe ein Wasserstoff durch Phenyl- und einer durch die Amidogruppe vertreten ist, und würde ihm der Name eines *o*-Kresolphenylamins[1] zu kommen.

Was die praktische Hydrirung anbelangt, so wurde die Baeyer-Ladenburg'sche Methode[2] angewandt, und zwar in der Form wie sie von Bamberger speciell für die Hydrirung von Naphthalin und seiner Derivate empfohlen wird,[3] indem man Natrium in eine äthylalkoholische Lösung rasch einträgt.

[1] Wie die Structurformel zeigt, kann man im Molekül des *o*-Kresolphenylamins einen asymmetrischen Kohlenstoff annehmen, der mit einem Sternchen* versehen ist. Hiernach könnte die Verbindung optisch activ, oder eine racemische Modification sein. Die nähere Untersuchung hierüber soll einem späteren Zeitpunkte vorbehalten bleiben.

[2] Berl. Ber. XII, S. 459. Ann. 247, S. 51. Reduction des Chlor-Oxindolchlorids.

[3] Bamberger, Über die Hydrirung aromatischer Kohlenwasserstoffe. Berl. Ber. XX, S. 3073, sowie Bamberger und Kitschelt, Über das Ver-

Man verfährt dabei am besten so, dass man 20 *g* Indoxazen in einem Kolben in circa 1/4 Liter Alkohol löst und mit einem aufrecht stehenden Kühler verbindet. Nachdem der Kolbeninhalt zum Sieden gebracht wurde, fügt man durch die obere Öffnung des Kühlrohres Natrium in mässig grossen Scheiben und in rascher Aufeinanderfolge ein, so dass die Reaction recht stürmisch verläuft. Wenn man circa 15 *g* Natrium eingetragen hat, beginnt die Reaction träger zu werden und alsbald erstarrt die Masse zu einem festen Brei. Durch Zusatz neuer Mengen Alkohol kann wohl die Einwirkung wieder begünstigt werden, doch empfiehlt es sich die Verdünnung nicht allzuweit zu bringen und nur etwa 20—25 *g* Natrium einzutragen und hierbei häufig den Kolben gut durchzuschütteln. Man lässt nun erkalten, giesst vorsichtig in salzsäurehältiges Wasser und verjagt den Alkohol am Wasserbade, wobei sich das unveränderte Indoxazen als braunes Öl abscheidet, das man zweckmässig zu einer neuen Hydrirung verwenden kann.

Man filtrirt, entfärbt durch Zinnchlorür und Schwefelwasserstoff, zum Schluss kocht man noch mit Thierkohle und erhält dann eine fast farblose salzsaure Lösung der neuen Base. Nach vorsichtigem Übersättigen mit Natriumcarbonat schüttelt man wiederholt mit Äther aus, trocknet die ätherische Lösung mit Chlorcalcium und destillirt hierauf den grössten Theil des Äthers ab. Es bleibt nun ein rothbraun gefärbtes Öl zurück, welches schwer krystallisirt. Am einfachsten verfährt man, wenn man die concentrirte ätherische Lösung vorsichtig in kalt gehaltenes Ligroin giesst. Die anfangs noch flüssige Base wird beim häufigen Umrühren nach einiger Zeit fest und haftet stark an den Gefässwänden. Man lässt nun eine zeitlang stehen, filtrirt und wäscht mit Ligroin. Die so erhaltene Base ist gewöhnlich schwach rosenroth gefärbt, durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Lösen in Alkohol und neuerliches Fällen mit Ligroin kann die Base in farblosem Zustande erhalten werden, man trocknet dieselbe im Vacuum über Paraffin.

Die Hydrirung des Phenylindoxazens in saurer Lösung erfolgt ziemlich schwierig und kann nur durch Zusatz von

halten von Naphthalin und Anthracen bei der Reduction. Berl. Ber. XXIII, S. 1561 ferner Berl. Ber. XX, S. 2916; Berl. Ber. XXI, S. 847.

Alkohol oder Eisessig bewerkstelligt werden. Da die Reaction hier möglicherweise anders verlaufen könnte, so wurde ein Versuch mit Zinn und Salzsäure ausgeführt. Lange Zeit bleibt der grösste Theil der Substanz unangegriffen und fällt beim Erkalten der weingeistigen Lösung unverändert aus; erst nach ein- bis zweitägigem Kochen am Rückflusskühler wird sie theilweise hydrirt und geht eine Verbindung in die salzsaure Lösung; hiebei werden aber beträchtliche Mengen von Zinn aufgebraucht, dessen Entfernung durch Schwefelwasserstoff umständlich und langwierig ist.

Wird eine solche entzinnte Flüssigkeit zur Verjagung der freien Salzsäure verdampft und mit etwas reiner Thierkohle entfärbt, so scheidet sich bei hinreichender Concentration das salzsaure Salz einer Base aus. Wird letztere durch kohlensaures Natron in Freiheit gesetzt und ausgeäthert, so bleibt nach dem Abdestilliren des Äthers ein schwach rothbraunes Öl zurück, welches auf Zusatz von Petroleumäther krystallisirt und im Schmelzpunkte, sowie allen übrigen Eigenschaften identisch ist mit der bereits beschriebenen Hydrobase.

Der Körper löst sich sowohl in Säuren wie in verdünnten Laugen. Durch concentrirte Natronlauge fällt das Natriumsalz. Chlorammon fällt aus der alkalischen Lösung ebenfalls die Base. In Wasser löst sie sich nur in geringer Menge, leicht dagegen in Äther und Chloroform, weniger gut in Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt sie in kleinkörnigen, warzig aussehenden Krystallen, die im feuchten Zustande an der Luft leicht nachdunkeln und verharzen. Ihre alkoholische Lösung färbt Lackmus intensiv blau. Die Base hat einen schwach aromatischen Geruch und schmilzt bei 102—3° C.[1] scharf. Mit wässerigem Silbernitrat entsteht in kalter alkoholischer Lösung ein schöner amorpher weisser Niederschlag, der beim Erhitzen reducirt wird, mit Kupfervitriol ein zeisiggrüner Niederschlag. Fehling'sche Lösung wird nicht reducirt. Beim Erhitzen mit Chloroform und alkoholischem Kali

[1] Der Schmelzpunkt der Base wurde mit einem Thermometer controlirt, welches von der königl. physikalischen Reichsanstalt in Charlottenburg stammte und dessen Richtigkeit durch ein Zeugnis belegt war.

tritt der charakteristische Geruch des Isonitrils nicht auf, indessen ist dies für die Abwesenheit der Amidogruppe nicht beweisführend, da das structurverwandte Benzylamin dieselbe Reaction zeigt. Der Körper gibt in schwefelsaurer Lösung mit Nitrosylschwefelsäure eine braune Färbung (Phenolreaction). Mit übermangansaurem Kali in schwefelsaurer Lösung tritt Entfärbung ein, während Phenylindoxazen diese Reaction nicht zeigt. Ich glaubte daher die Anzahl der angelagerten Wasserstoffatome eventuell massanalytisch bestimmen zu können, doch geht die Oxydation zu weit und der Körper wird ganz verbrannt.

Die salzsaure Lösung der Base wird durch Ferro- oder Ferridcyankalium nicht gefällt.

Salpetersäure wirkt auf die Substanz leicht ein; beim Erwärmen mit schwacher Säure tritt schon Gelbfärbung und der Geruch nach Nitrokörpern auf; aus der verdünnten Lösung scheidet sich dann beim Abkühlen und auf Zusatz von Ammon ein flockiger Körper aus, der von Äther aufgenommen wird und beim Verdunsten desselben in gelben Krystallen ausfällt. Zur Erzielung einer guten Ausbeute ist die Einhaltung gewisser Bedingungen nothwendig. Wird die Base in Eisessig gelöst und die annähernd berechnete Menge Salpetersäure hinzugefügt, so bildet sich gleichfalls ein Nitroproduct, das auf Zusatz von Wasser fällt. Als Nitroderivate sind die Körper gut charakterisirt: dieselben werden durch Zinnchlorür entfärbt.

Concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure wirken auch bei starker Kühlung heftig ein, und es entstehen hier höher nitrirte Producte.

Wird die Base in Chloroform gelöst und lässt man Brom, das mit demselben Mittel verdünnt wird, zutropfen, so verschwindet die Farbe des letzteren, und es entstehen in Alkohol, Äther etc. leicht lösliche bromhältige Körper.

Die Analyse der im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

I. 0·1598 *g* Substanz gaben mit Kupferoxydasbest verbrannt 0·4601 Kohlensäure und 0·1005 *g* Wasser.

II. 0·1405 *g* Substanz gaben 0·4012 *g* Kohlensäure und 0·0853 *g* Wasser.

III. 0·1589 *g* Substanz gaben 0·4566 *g* Kohlensäure und 0·0949 *g* Wasser.

IV. 0·1385 *g* Substanz gaben 0·3960 *g* Kohlensäure und 0·0837 *g* Wasser.

V. 0·1264 *g* Substanz lieferten bei 18° C. und 760 *mm* Druck 7·8 *cm*³ feuchten Stickstoff.

Gefunden in 100 Theilen:

| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. |
|---|---|---|---|---|---|
| C | 78·67 | 77·87 | 78·37 | 77·97 | — |
| H | 6·98 | 6·74 | 6·64 | 6·72 | — |
| N | — | — | — | — | 7·13 |

| | Berechnet für $C_{13}H_{11}NO$ | Berechnet für $C_{13}H_{13}NO$ |
|---|---|---|
| C | 79·18 | 78·39 |
| H | 5·58 | 6·53 |
| N | 7·11 | 7·03 |

Die durch die Analysen gefundenen Zahlen sprechen für die letztere Formel.

Mit Säuren liefert die Base zum Theil sehr gut charakterisirte Salze.

### Chlorhydrat.

Dasselbe wird erhalten, indem man die Base in verdünnte Salzsäure einträgt und krystallisirt bei geringer Concentration in wohl ausgebildeten wasserfreien Prismen; dieselben sind in salzsäurehältigem Wasser schwer löslich, so dass sie aus concentrirter wässeriger Lösung hiedurch gefällt werden können. In Alkohol ist das Salz gleichfalls löslich. Es gibt mit einigen Metallchloriden gut charakterisirte Doppelsalze. Das Chlorid schmilzt bei 194—196° zu einer rothbraunen Flüssigkeit.

I. Analyse: 0·2340 *g* Substanz gaben 0·5680 *g* $CO_2$.
» » » » » 0·1284 *g* $H_2O$.

II. 0·3083 *g* Substanz gaben 0·1894 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | |
|---|---|---|
| | I. | II. |
| Cl | — | 15·19 |
| C | 66·20 | — |
| H | 6·09 | — |

| | Berechnet für $C_{13}H_{11}NOHCl$ | Berechnet für $C_{13}H_{13}NOHCl$ |
|---|---|---|
| Cl | 15·20 | 15·07 |
| C | 66·81 | 66·24 |
| H | 5·14 | 5·94 |

### Chloroplatinat.

Fällt auf Zusatz von Platinchlorid zu einer kalten salzsauren Lösung der Base als ein hell orangegelber Niederschlag, der nach kurzer Zeit krystallinisch wird; in warmer Lösung entsteht der Körper in dichterer Form. Das Salz lässt sich ohne Zersetzung aus Wasser, worin es in der Kälte schwer löslich ist, krystallisiren. Es bildet spitze zu Büscheln vereinigte Nadeln, die bei 110° krystallwasserfrei sind.

I. 0·2277 *g* $H_2O$ freie Substanz gaben geglüht 0·0543 *g* Pt.
II. 0·3193 » » » » » 0·0755 *g* Pt.

In 100 Theilen:

| | Gefunden 1. | Gefunden 2. | Berechnet für $(C_{13}H_{13}NO)_2H_2PtCl_6$ [1] |
|---|---|---|---|
| Pt | 23·92 | 23·64 | 24·06 |

[1] Der Unterschied in der Analyse der folgenden Salze zwischen der Formel $C_{13}H_{11}NO$ und $C_{13}H_{13}NO$ ist so gering, dass er kaum die erlaubte Fehlergrenze überschreitet.

So zum Beispiel ergibt das Platinsalz:

| | für $(C_{13}H_{11}NO)_2H_2PtCl_6$ | für $(C_{13}H_{13}NO)_2H_2PtCl_6$ |
|---|---|---|
| Pt | 24·19 | 24·07 |
| C | 38·94 | 38·74 |
| H | 2·93 | 3·47 |

### Natriumverbindung.

Dieselbe wurde erhalten, indem man eine weingeistige Lösung der Hydrobase mit einer möglichst genau berechneten (1 Mol.) Menge Natriumalkoholat versetzt und über Schwefelsäure verdunsten lässt. Nach einiger Zeit bildet sich ein Krystallbrei; man filtrirt, wäscht mit Weingeist vorsichtig und trocknet dann rasch auf der Thonplatte. Das Product stellt feine, filzartige Nädelchen dar, die beim Trocknen ihr Aussehen einbüssen. Die Substanz ist im Wasser sehr leicht löslich.

0·3060 *g* Substanz gaben 0·0875 *g* $Na_2SO_4$ und verloren bei 115° 0·0445 *g* $H_2O$.

| | Gefunden | Berechnet für $C_{13}H_{12}NaNO+2H_2O$ |
|---|---|---|
| Na...... | 9·03 | 9·33 |
| $H_2O$ .... | 14·54 | 14·01 |

### Jodhydrat.

Wird in analoger Weise wie das Chlorhydrat erhalten und krystallisirt erst nach längerer Zeit in seidenglänzenden feinen filzartigen Nädelchen ohne Krystallwasser. Beim Erhitzen im offenen Capillarrohr erweicht das Salz unter Gelbfärbung bei 180° C. und verwandelt sich bei höherer Temperatur in eine theerige Masse.

0·2001 *g* Substanz gaben in Wasser gelöst und mit $AgNO_3$ gefällt etc. 0·1434 *g* Ag J.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{13}H_{13}NO+HJ$ |
|---|---|---|
| J...... | 38·71 | 38·83 |

### Sulfat.

Durch vorsichtiges Neutralisiren der Base mit verdünnter Schwefelsäure unter Vermeidung eines grösseren Überschusses erhält man nach einiger Zeit feine, zu Sternen sich gruppirende

Nadeln, die nach dem Filtriren und Auswaschen mit reinem Wasser auf der Platte getrocknet frei von dem letzteren Mittel sind. Das Salz erweicht beim Erhitzen im Capillarrohr bei 180° C. und zersetzt sich allmälig bei höherer Temperatur.

0·3010 *g* Substanz gaben im Wasser gelöst mit $BaCl_2$ gefällt etc. 0·1422 *g* $BaSO_4$.

| | Gefunden | Berechnet für $(C_{13}H_{13}NO)_2H_2SO_4$ |
|---|---|---|
| $H_2SO_4$ ...... | 19·84 | 19·75 |

**Nitrat.**

Erhält man auf dieselbe Art wie das Sulfat. Es krystallisirt in prächtigen Würfeln, die beträchtliche Grösse erreichen können und dann farblos erscheinen. An Krystallisationsvermögen übertrifft dasselbe die oben beschriebenen Salze dieser Base. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, schmilzt im offenen Capillarrohr bei 98° C. zu einer fast farblosen Flüssigkeit, die sich beim weiteren Erhitzen unter Gasentwicklung und Bräunung zersetzt. Hiedurch, sowie durch die leichte Bildungsweise ist dieses Salz für diese Verbindung charakterisirt. Es enthält Krystallwasser, dessen directe Bestimmung schwierig und unsicher ist, weshalb dasselbe der Elementaranalyse unterworfen wurde.

0·2350 *g* lufttrockener Substanz gaben mit Kupferoxydasbest verbrannt 0·4893 *g* Kohlensäure und 0·1278 *g* Wasser.

| | Gefunden | Berechnet für $C_{13}H_{13}NOHNO_3+H_2O$ |
|---|---|---|
| C..... | 55·70 | 55·71 |
| H..... | 6·04 | 5·75 |

**Oxalsaures Salz.**

Durch längeres Kochen der Base mit einer verdünnten Auflösung von Oxalsäure erhält man beim längeren Stehenlassen einen dichten, weissen, undeutlich krystallisirenden Niederschlag, der im kalten Wasser ziemlich schwer, im heissen Wasser aber leicht löslich ist. Alkohol löst denselben ebenfalls.

Beim Erhitzen im Capillarrohr schmilzt das Salz bei 214°, nachdem es sich vorher orangeroth verfärbt hat.

0·1580 *g* gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0·3627 *g* $CO_2$ und 0·0793 *g* $H_2O$.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{13}H_{13}NO+C_2H_2O_4$ |
|---|---|---|
| C....... | 62·61 | 62·28 |
| H...... | 5·57 | 5·17 |

Wie die Analyse zeigt, liegt hier ein saures Oxalat vor.

**Pikrat.**

Eine weingeistige Lösung der Base wird durch eine ebensolche von Pikrinsäure nicht gefällt. Erwärmt man dagegen eine wässerige Lösung dieser Säure mit der Substanz, so wird letztere aufgenommen; beim mässigen Verdunsten dieser Lösung scheidet sich ein gelbes Öl ab, das alsbald krystallinisch erstarrt und das Pikrat dieser Base bildet. Im Capillarrohr erhitzt, verwandelt es sich nach und nach in eine schwarze kohlige Masse, ohne dass man einen eigentlichen Schmelzpunkt beobachtet.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0·2200 *g* Substanz gaben 0·4260 *g* $CO_2$ und 0·0795 *g* $H_2O$.

| | Berechnet für $(C_{13}H_{13}NO)+C_6H_2(NO_2)_3HO$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C....... | 52·90 | 52·80 |
| H...... | 3·72 | 4·01 |

**Tartrat.**

Ist gleichfalls leicht aus Weinsäure und der freien Base zu erhalten. Wegen seiner schwereren Löslichkeit in kaltem Wasser krystallisirt es ziemlich leicht und stellt kleine Prismen dar, die bei langsamem Erkalten oft farblos erscheinen, und schmeckt wie die meisten Salze dieser Base schwach bitter,

färbt sich, über 200° erhitzt, nach und nach braun und braust bei 245—250° stark auf. Bei der Elementaranalyse wurden Zahlen für ein neutrales Salz erhalten.

0·2160 *g* Substanz gaben mit Kupferoxydasbest verbrannt 0·5160 *g* $CO_2$ und 0·1185 *g* $H_2O$.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $(C_{13}H_{13}NO)_2C_4H_6O_6$ |
|---|---|---|
| C | 65·17 | 65·69 |
| H | 6·04 | 5·83 |

**Dibenzoat.**

1 *g* Natriumsalz des hydrirten Phenylindoxazens wird in Wasser und etwas Kali gelöst und mit einem Überschuss von frisch destillirtem Benzoylchlorid versetzt. In der Wärme scheidet sich ein weisser Körper aus, der sich beim Abkühlen zusammenballt. Man giesst vom Wasser ab, wäscht mehrmals mit Wasser nach und verreibt dann den Körper mit Alkohol, um das überschüssige Benzoylchlorid zu entfernen. Man saugt den entstandenen Niederschlag an der Pumpe ab, wäscht mit Alkohol nach und löst den schön weissen Filterrückstand in kochendem Alkohol. Der Körper ist in Alkohol sehr schwer löslich, aus verdünntem Alkohol krystallisirt er in prachtvollen weissen Krystallnadeln.

Der Schmelzpunkt liegt scharf bei 176° C.

Stickstoffbestimmung nach Dumas vorgenommen an der auf dem Wasserbade bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz.

0·2064 *g* Substanz lieferten bei 18° und 755 *mm* Druck 6·3 $cm^3$ Stickstoff.

| | Berechnet für $C_{27}H_{21}NO_3$ | Gefunden |
|---|---|---|
| N | 3·45 | 3·50 |

**Verseifung des Dibenzoats.**

Der Körper gibt, mit alkoholischer Natronlauge gekocht, einen Niederschlag, der wahrscheinlich das Natriumsalz des

Monohydroindoxazenbenzoats ist. In Wasser löst sich dieses Salz, auf Zusatz von Säuren wird es aber wieder gefällt. Es ist ein sehr hoch schmelzender Körper, was gegen die Vermuthung spricht, dass sich das freie Hydrophenylindoxazen zurückgebildet habe.

**Monobenzoat.**

0·5 *g* Dibenzoat werden mit etwas Alkohol angefeuchtet, in Natronlauge gelöst und über freier Flamme am Rückflusskühler 2 Stunden lang gekocht. Es scheidet sich aus der klaren Lösung ein weisser Kuchen ab. Man fischt denselben mit einem Spatel aus der alkalischen Flüssigkeit heraus, presst ihn auf Thon und zwischen Fliesspapier ab. Der Körper wird jetzt in heissem Wasser gelöst und der durch Schwefelsäure entstandene Niederschlag an der Saugpumpe abfiltrirt. Der Filterrückstand, das Monobenzoat dieses Körpers, löst sich schwer in verdünntem Alkohol, sowie in Eisessig. Wir krystallisirten den Körper aus heissem Eisessig um und erhielten ihn auf diese Weise in dicken, weissen Kryställchen vom Schmelzpunkte 208° C. Das schwefelsaure Filtrat wird der Wasserdampfdestillation unterworfen, dann mit Kochsalz bis zur Sättigung versetzt, ausgeäthert und der Äther verdampft. Die hinterbleibende Benzoesäure wurde durch Bestimmung des Schmelzpunktes charakterisirt.

Stickstoffbestimmung nach Dumas an der auf dem Wasserbade bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz:

0·1874 *g* Substanz lieferten bei 20° C. und 749 *mm* Druck 7·9 $cm^3$ Stickstoff.

| | Berechnet für $C_{20}H_{17}NO_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| N ....... | 4·65 | 4·75 |

Die Darstellung der beiden letzten Verbindungen soll wiederholt werden.

Herr Prof. Gärtner wird die besondere Freundlichkeit haben, die Hydrobase auf ihre physiologischen Wirkungen zu untersuchen.

# XXV. SITZUNG VOM 29. NOVEMBER 1894.

Der Secretär legt das im Auftrage Sr. k. u. k. Hoheit des durchlauchtigsten Herrn Erzherzog Ludwig Salvators, Ehrenmitgliedes der kaiserl. Akademie, von der Buchdruckerei Heinrich Mercy in Prag übermittelte Druckwerk: »Die Liparischen Inseln. VIII. Allgemeiner Theil« vor.

Ferner legt der Secretär den 44. Jahrgang des Almanach der kaiserl. Akademie für das Jahr 1894 und das erschienene Heft VIII (October 1894), Abtheilung II. a. des 103. Bandes der Sitzungsberichte vor.

Herr Prof. Dr. V. Hilber in Graz dankt für die ihm zur Fortsetzung seiner geologischen Forschungen in der südlichen europäischen Türkei aus den Erträgnissen der Boué-Stiftung bewilligte Reisesubvention; desgleichen dankt Herr Prof. Dr. Ed. Richter in Graz für eine ihm zum Zwecke des Studiums der Terrainformen in der Hochregion des scandinavischen Gebirges von der Akademie gewährte Reisesubvention.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. Alexander Bauer übersendet eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz von Dr. G. v. Georgievics: »Über das Wesen des Färbeprocesses.«

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Beiträge zur Kenntniss der Laubmoosflora des Hochgebirgstheiles der Sierra Nevada in Spanien«, von Prof. Dr. F. v. Höhnel an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

2. »Die Wirkungsweise der Condensatoren im Wechselstromkreise«, von Dr. Gustav Benischke in Innsbruck.
3. Einige Bemerkungen zu J. Finger's Abhandlung: »Das Potential der inneren Kräfte etc. (I.)«, von Prof. Dr. Waldemar Voigt in Göttingen.

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht folgende zwei im I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeiten:

1. »Studien über Quercetin und seine Derivate« (X. Abhandlung), von Dr. J. Herzig.
2. »Über die Einwirkung von Alkalien auf bromirte Phloroglucinderivate«, von J. Herzig und J. Pollak.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit von Herrn Ernst Roithner: »Zur Kenntniss des Äthylenoxydes«.

---

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Erzherzog Ludwig Salvator, Die Liparischen Inseln. VIII. Allgemeiner Theil. Prag, 1894; Folio.

Le Musée Bohême, Système silurien du centre de la Bohême par Joachim Barrande. I[ère] Partie: Recherches Paléontologiques. Continuation éditée par le Musée Bohême. Vol. VIII. Tome I[er]. *Bryozoaires*, *Hydrozoaires* et partie des *Anthozoaires* par Ph. Počta. (Text et 21 Planches.) (De la part du Musée Bohême conformément au désir exprimé par Joachim Barrande dans son testament.) Prague, 1894; 4°.

Haeckel, E., Systematische Phylogenie der Protisten und Pflanzen. I. Theil des Entwurfs einer systematischen Phylogenie. Berlin, 1894; 8°.

---

# Zur Kenntniss des Äthylenoxydes

von

**Ernst Roithner.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

Aus dem gesammten Verhalten des Äthylenoxydes ersieht man, dass dieser Körper sehr geeignet ist, mit anderen additionelle Verbindungen einzugehen.

Dabei schien mir besonders die Frage von Interesse, ob die Addition durch Bindung von Kohlenstoff an Kohlenstoff oder in anderer Weise erfolgt. Dieselbe Frage kann auch bei der Polymerisation des Äthylenoxydes aufgeworfen werden. Die folgenden Versuche sind hauptsächlich in der Absicht, solche additionelle Verbindungen darzustellen und ihre Constitution, sowie auch die der bereits bekannten festen Polymeren aufzuklären unternommen worden. Einige Worte über die Darstellung des Äthylenoxydes mögen vorangeschickt werden.

## Zur Darstellung des Äthylenoxydes.

Das zu meinen Versuchen verwendete Äthylenoxyd wurde nach der von Demole[1] zuerst in Anwendung gebrachten Bereitungsweise dargestellt und auch sein Verfahren im Wesentlichen beibehalten.

Anstatt aber wie dieser gleich das ganze Chloracetin mit der zur Zersetzung desselben erforderlichen Menge von Ätzkali zusammenzubringen, wobei doch oft infolge zu schneller Äthylenoxydentwicklung ungenügende Condensation desselben erfolgt,

---

[1] Ann. 173, S. 125.

zog ich es vor, das Chloracetin erst allmälig mittelst Tropftrichters auf ein im gekühlten Zersetzungskolben enthaltenes Gemisch von gröblich gepulvertem Kali und Quarzsand (letzterer als Verdünnungsmittel) einfliessen zu lassen. Dadurch wurde eine langsame aber gleichmässige Entwicklung, respective Destillation des Äthylenoxydes bewirkt.

Demole und schon früher Würtz trockneten ihr Äthylenoxyd mit Chlorcalcium, welches Trockenmittel ich aber durchaus nicht zweckentsprechend fand. Unter bedeutender Erwärmung reagirt nämlich das feuchte Äthylenoxyd mit Chlorcalcium, und zwar unter Bildung von Äthylenchlorhydrin, respective Kalk, wodurch, abgesehen von Verlusten an Äthylenoxyd, ein vollständiges Trocknen desselben wohl verhindert werden dürfte. An Stelle des Chlorcalciums habe ich mich daher frisch geglühten Natronkalkes bedient und das Äthylenoxyd durch eine längere, mit diesem gefüllte Röhre geleitet.

### Äthylenoxyd und Chlorcalcium.

Dass Äthylenoxyd, wie eben erwähnt, auch den Kalksalzen gegenüber seine basischen Eigenschaften hervorkehrt, scheint bis jetzt noch nicht beobachtet worden zu sein, unterliegt aber nach meinen Versuchen keinem Zweifel.

Lässt man z. B. Äthylenoxyd mit einem Überschusse krystallisirten Chlorcalciums im Einschmelzrohre einige Zeit stehen, so findet man bald an Stelle der Krystalle einen weissen pulverigen Niederschlag, dessen Menge bei gelindem Erwärmen noch so bedeutend zunimmt, dass schliesslich der ganze Röhreninhalt zu einer festen Masse erstarrt. Dieselbe erweist sich bei der Untersuchung als Kalk, während nebenbei Chlorhydrin in einer dem angewandten Äthylenoxyd entsprechenden Menge erhalten wird.

### Äthylenoxyd und Jod.

Gelegentlich eines Versuches, Jod an Äthylenoxyd zu addiren, wurde das letztere mit einer Auflösung von Jod in vollständig neutralem Jodkalium versetzt. Nach einigem Stehen hatte sich unter Verschwinden der braunen Farbe der Jodlösung eine reichliche Menge von gelben Krystallen abge-

schieden, die sich bei der Untersuchung als Jodoform erwiesen. Schneller erfolgt die Jodoformbildung bei Gegenwart von Kali, also bei der gewöhnlichen Ausführung der Jodoformreaction.

Diese jedenfalls auffallende Jodoformbildung beruht wohl entweder auf einer Umwandlung des Äthylenoxydes in das isomere Aldehyd, oder auf einer directen Spaltung des Äthylenoxydes, wobei eine substituirende Wirkung des Jods durch die basische Natur des Äthylenoxydes ermöglicht wird.

## Einwirkung von Äthylenoxyd auf einige Amine.

### Äthylenoxyd und Piperidin.

Das chlorwasserstoffsaure Salz eines $C_5H_{10}N.CH_2.CH_2OH$ war bereits von Ladenburg[1] durch Einwirkung von Äthylenchlorhydrin auf Piperidin erhalten worden. Daraus stellte derselbe dann die freie Base dar.

Letztere suchte ich direct durch Anlagerung von Äthylenoxyd an Piperidin zu erhalten.

Zu diesem Zwecke brachte ich das Äthylenoxyd mit Piperidin in molecularen Verhältnissen zusammen und erhitzte das Gemisch im Einschmelzrohr durch ungefähr 5 Stunden auf 100°. Das Volum der Flüssigkeit nahm dabei ziemlich ab, ihre Consistenz wurde eine dickere und liess sich beim Öffnen des Rohres kein Äthylenoxyd mehr constatiren. Der Destillation unterworfen, ging sie fast constant bei 199° über. Denselben Siedepunkt gibt auch Ladenburg für das Oxäthylpiperidin an.

Die Verbrennung an 0·225 *g* dieses Körpers vorgenommen, ergab 0·538 *g* $CO_2$ und 0·235 *g* $H_2O$, entsprechend:

In 100 Theilen

| | Gefunden | Berechnet für $C_7H_{15}NO$ |
|---|---|---|
| C ........ | 65·20 | 65·11 |
| H ........ | 11·60 | 11·62 |

Das salzsaure Salz der Base zeigte denselben Schmelzpunkt, den auch Ladenburg für sein aus Chlorhydrin und Piperidin direct erhaltenes Product fand (Schmelzpunkt 120°).

[1] B. 14, 1877.

Diese Resultate liessen demnach keinen Zweifel zu, dass die Anlagerung von Äthylenoxyd an das Piperidin wirklich erfolgt ist, und dass der so entstandene Körper mit dem Ladenburg'schen Oxyäthylpiperidin identisch ist.

## Äthylenoxyd und Pyridin.

Als ich Äthylenoxyd mit Pyridin bei Gegenwart von etwas Wasser zusammenbrachte, trat totale Verharzung ein. Aus der dunkelbraun gefärbten, harzartigen Masse liess sich trotz vieler Versuche nichts isoliren.

Da die erwartete Base immerhin Interesse bieten konnte, versuchte ich zu ihr auf anderem Wege zu gelangen, nämlich durch Darstellung ihres Chlorides, welches wohl wahrscheinlich mittelst Chlorhydrin zu erhalten war und Freimachung der Base daraus mit Silberoxyd und Wasser.

Pyridin wurde mit Äthylenchlorhydrin in molecularem Verhältnisse zusammengebracht und ungefähr 12 Stunden auf den Siedepunkt des Chlorhydrins erhitzt.

Der Röhreninhalt erstarrte dann beim Erkalten zu schönen Krystallen, die auch ein gut krystallisirtes Platindoppelsalz vom Schmelzpunkt 175° lieferten.

0·402 *g* des Chloroplatinates lieferten 0·375 *g* $CO_2$, 0·118 *g* $H_2O$ und 0·1195 *g* Pt, entsprechend:

In 100 Theilen

| | Gefunden | Berechnet für $(C_7H_{10}NOCl)_2PtCl_4$ |
|---|---|---|
| C........ | 25·42 | 25·52 |
| H........ | 3·26 | 3·03 |
| Pt........ | 29·72 | 29·95 |

Es lag also wirklich das Chloroplatinat der gewünschten Verbindung vor.

Zur Freimachung der Base aus dem Chloride wurde dasselbe in Wasser gelöst und mit Silberoxyd behandelt.

Die Reaction der anfangs neutralen Lösung wurde nunmehr stark alkalisch und zeigte in hervorragendem Grade ätzende Eigenschaften. Zugleich trat schwacher Pyridingeruch

auf. Nach Entfernung des ganzen Chlors aus der Lösung wurde diese im Vacuum über Schwefelsäure dem Eindunsten überlassen. Dabei trat aber wieder Verharzung ein und das so erhaltene Harz schien mit dem aus Pyridin und Äthylenoxyd entstandenen identisch zu sein.

**Äthylenoxyd und Phenylhydrazin.**

Nach Balbiano[1] entsteht durch die Aufeinanderwirkung beider ein Phenylhydrazinäthylalkohol.

Über Darstellung, Eigenschaften etc. dieses Körpers liegen aber keine weiteren Angaben vor, als dass er bei höherer Temperatur explosionsartig sich zersetze, welcher Umstand Balbiano auch die Zusammensetzung des Körpers durch Analyse zu ermitteln verhinderte.

Ich habe daher die Untersuchung der Einwirkungsproducte von Phenylhydrazin auf Äthylenoxyd wieder aufgenommen, will aber gleich erwähnen, dass keinem der von mir auf diese Weise dargestellten Körper die Eigenschaft der Explosivität zukam.

Äthylenoxyd wurde mit Phenylhydrazin im Verhältnisse der Moleculargewichte gemischt und dieses Gemisch dann während 5 Stunden im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt. Die Flüssigkeit wurde dabei unter ziemlicher Volumsabnahme so syrupös, dass zu vermuthen war, sie würde in der Kälte erstarren.

Da dies aber noch nicht bei —30° eintrat, wurde zur Destillation im Vacuum geschritten.

Die Hauptmenge destillirte von 180—187° (10 *mm*), nebstbei wurde ein geringer Antheil eines über 200° siedenden Productes erhalten.

Weiteres Ausfractioniren der Hauptmenge führte noch zur Abscheidung von ihr anhaftendem, höher siedendem Producte, ohne dass jedoch ihr Siedepunkt innerhalb engerer Grenzen zu liegen kam.

Das so erhaltene Product stellte eine schwach gelblich gefärbte, in Wasser ziemlich leicht lösliche, sehr dicke Flüssig-

---

[1] Gazz. chimic. it. 17, 240; accad. dei Lincei Rendic. (4) 3, 509.

keit dar. Wie schon erwähnt, erstarrte sie im Kältegemisch nicht. Von diesem Körper wurde eine Verbrennung vorgenommen.

0·228 *g* Substanz lieferten 0·5185 *g* $CO_2$ und 0·163 *g* $H_2O$, entsprechend:

In 100 Theilen

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_5N_2H_2(C_2H_4OH)$ |
|---|---|---|
| C........ | 62·01 | 63·15 |
| H........ | 7·94 | 7·89 |

Obwohl diese Resultate nicht scharf mit der erwarteten Formel stimmten, so war doch daraus zu ersehen, dass eine Anlagerung eingetreten war. Auch weiteres Destilliren führte zu keiner besser in seiner Zusammensetzung mit dem Additionsproducte stimmenden Fraction.

Es wurden dabei im Gegentheile Anzeichen einer geringen Zersetzung, wahrscheinlich Wasserabspaltung, wahrgenommen. Die Siedetemperatur rückte allmälig auf 200° hinauf; dabei liessen sich im Destillate Spuren von Feuchtigkeit bemerken, und bei der nach jeder Destillation vorgenommenen Verbrennung zeigte sich ein stetiges Ansteigen des Kohlenstoffgehaltes und Sinken des Wasserstoffgehaltes der Substanz. In besonderem Masse wurde diese Erscheinung bemerkt, als die Flüssigkeit längere Zeit, fast zwei Stunden, unter Verhinderung der Destillation im Sieden erhalten wurde. Durch diese Operation wurde der Kohlenstoffgehalt gleich um 3% erhöht, während der Wasserstoffgehalt im Verhältnisse dazu abnahm.

Es lag nahe, diese Wasserabspaltung im Oxyäthylphenylhydrazin direct durch den Einfluss dies bewirkender Agentien zu erzielen, um so vielleicht zu einem besser charakterisirten Körper zu gelangen. Aber auch diesbezügliche Versuche, angestellt mit Essigsäureanhydrid, Chlorzink, führten nur zu undestillirbaren, weder für sich, noch in Form von Salzen krystallisirenden Substanzen.

Infolge dieser Schwierigkeiten wurde auf das weitere Studium des vorliegenden Körpers verzichtet und nunmehr

versucht, ob es gelinge, mehr Äthylenoxyd in Phenylhydrazin einzuführen.

Phenylhydrazin wurde mit einem grossen Überschusse von Äthylenoxyd (auf 1 Molekül des ersteren wurden etwa 4 bis 5 Moleküle des letzteren berechnet) zusammengebracht und das Gemisch wieder auf 100° erhitzt. Merkwürdigerweise war auch hier, trotz dieses Überschusses an Äthylenoxyd, dasselbe vollständig in Reaction getreten.

Die resultirende Flüssigkeit, welche wieder trotz ihrer dicken Consistenz nicht in Kältegemisch erstarrte, destillirte im luftverdünnten Raume (10 *mm* Druck) bei 230—240°. Sie stellte eine gelblich gefärbte, leicht in Wasser lösliche, ganz geruchlose Flüssigkeit vor. Da weiteres Ausfractioniren derselben infolge ihrer hohen Siedetemperatur eine Zersetzung befürchten liess, wurde ein Theil davon direct zur Analyse verwendet.

0·314 *g* Substanz lieferten 0·688 *g* $CO_2$ und 0·248 *g* $H_2O$.
0·427 *g* Substanz lieferten 33 $cm^3$ N ($t = 21°$, $b = 745$ *mm*), entsprechend:

In 100 Theilen

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_5N_2H_3 . 5\,C_2H_4O$ |
|---|---|---|
| C | 57·99 | 58·53 |
| H | 8·77 | 8·50 |
| N | 8·64 | 8·53 |

Dieses Analysenergebniss konnte nicht anders gedeutet werden, als dass das überschüssige Äthylenoxyd mit dem wahrscheinlich zuerst entstandenen Trioxyäthylphenylhydrazin weiter reagirt hatte, unter Bildung eines den Polyäthylenglykolen entsprechenden Körpers von der Zusammensetzung

$$C_6H_5N_2(C_2H_4OH)_3 . 2\,C_2H_4O = C_6H_5N\text{—}N\begin{cases} C_2H_4O . C_2H_4OH \\ C_2H_4OH \end{cases}$$

$$\begin{array}{l} \quad | \\ C_2H_4 \\ \quad > O \\ C_2H_4\,OH \end{array}$$

Diese Vermuthung sollte durch eine quantitativ ausgeführte Spaltung des Additionsproductes mit Bromwasserstoff geprüft werden.

3 *g* des Additionsproductes, mit rauchender Bromwasserstoffsäure durch 10 Stunden erhitzt, lieferten etwas über 6 *g* Äthylenbromid. Erwartet wurden für den Fall, dass das ganze zugeführte Äthylenoxyd abgespalten wird, 8·5 *g* Äthylenbromid. Der fehlende Theil musste sich, wahrscheinlich noch an die Base gebunden, in der bromwasserstoffsauren Lösung vorfinden. Dieselbe hinterliess beim Eindampfen eine Krystallmasse, die sich als ein Gemisch von Bromammonium[1] und dem bromwasserstoffsauren Salz einer Base erwies, die im freien Zustande einen weissen, krystallinischen, mit Wasserdämpfen flüchtigen Körper darstellte. Derselbe schmolz etwas über 100° und lieferte ein schwerlösliches, krystallinisches Chloroplatinat. Vielleicht stellte er ein Derivat des Oxäthylanilins dar, was aber infolge seiner geringen Menge durch Analyse nicht festgestellt werden konnte.

---

[1] Phenylhydrazin wird durch mehrstündiges Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° vollständig in Ammoniak und Anilin, respective Bromanilin gespalten. Diese Spaltung verläuft quantitativ.

Eine gewogene Menge Phenylhydrazin wurde mit der ungefähr fünffachen Menge Bromwasserstoffsäure (spec. 1·75) durch 8 Stunden auf 100° erhitzt, das breiige Reactionsgemisch dann mit überschüssiger Natronlauge destillirt und im Destillate das $NH_3$ titrimetrisch bestimmt.

0·513 *g* $C_6H_5N_2H_3$ lieferten 0·0779 *g* $NH_3$, entsprechend:

In 100 Theilen

| | Gefunden | Im Sinne der Spaltung berechnet |
|---|---|---|
| N .......... | 12·49 | 12·96 |

Das im Destillate zugleich vorhandene Anilin und die Bromaniline standen natürlich bei der Titration unter Anwendung von Lakmus als Indicator nicht im Wege. Die letzteren Körper werden wie folgt identificirt:

Anilin: Durch seine Reactionen, Siedepunkt und Schmelzpunkt des daraus dargestellten Acetanilids.

*p*-Monobromanilin (in sehr geringer Menge erhalten): Durch den Schmelzpunkt 63° und Schmelzpunkt des Acetylderivates.

*m*-Dibromanilin (Hauptmenge): Durch den Schmelzpunkt 79·5°, Brombestimmung und Schmelzpunkt des Acetylderivates (146°).

Die Identität des bei der Spaltung erhaltenen Äthylenbromids und des Bromammoniums wurde durch an diesen Körpern vorgenommene Brombestimmungen festgestellt.

0·103 *g* Äthylenbromid ergaben 0·206 *g* HgBr, entsprechend:

In 100 Theilen

| | Gefunden | Berechnet für $C_2H_4Br_2$ |
|---|---|---|
| Br ....... | 85·10 | 85·10 |

0·203 *g* $NH_4Br$ lieferten 0·385 *g* HgBr, entsprechend:

In 100 Theilen

| | Gefunden | Berechnet für $NH_4Br$ |
|---|---|---|
| Br ....... | 81·49 | 81·63 |

### Äthylenoxyd und Natriumäthylat.

Gleiche Moleküle Äthylenoxyd und alkoholfreies, bei 150° getrocknetes Natriumalkoholat wurden im Einschmelzrohr durch ungefähr 5 Stunden auf 100° erhitzt. Beim nunmehr erfolgten Öffnen der Röhre liess sich kein Äthylenoxyd mehr nachweisen. Der breiige Röhreninhalt löste sich in Wasser unter Abscheidung einer öligen Schicht. Letztere, welche aber in reinem Wasser löslich war, wurde der Destillation unterworfen. Zuerst ging mit Wasser vermischter Äthylalkohol über, dann stieg das Thermometer so hoch, dass die weitere Destillation, um einer Zersetzung der neuen Verbindung vorzubeugen, im Vacuum fortzusetzen räthlich erschien.

Von 110—210° (25 *mm*) destillirte die ganze Flüssigkeitsmenge ohne Rücklassung eines erheblichen Rückstandes. Trotz nunmehr vorgenommenen oftmaligen Fractionirens liess sich aus diesem Destillate kein Körper von constantem Siedepunkte isoliren. Zur Feststellung der Natur des entstandenen Körpers wurde jetzt seine Zersetzung mit concentrirter Jodwasserstoffsäure vorgenommen. Mit dieser durch 10 Stunden auf 100° erhitzt, spaltete er sich glatt in Jodäthyl und Äthylenjodid.

Beide Spaltungsproducte wurden identificirt durch Bestimmung des Siedepunktes, respective Schmelzpunktes und daran vorgenommener Halogenbestimmung.

0·205 *g* $C_2H_5J$ lieferten 0·3085 *g* AgJ, entsprechend:

In 100 Theilen

| | Gefunden | Berechnet für $C_2H_5J$ |
|---|---|---|
| J ........ | 81·34 | 81·41 |

0·203 *g* $C_2H_4J_2$ lieferten 0·335 *g* AgJ, entsprechend:

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_2H_4J$ |
|---|---|---|
| J ........ | 89·16 | 90·07 |

Diese Spaltungsproducte, die einen durch Anlagerung von Kohlenstoff an Kohlenstoff entstandenen Körper ausschlossen, liessen es wahrscheinlich erscheinen, dass ein den Polyäthylenalkoholen entsprechender Äthyläther entstanden war.

Auf dieses deutete ferner die Löslichkeit in Wasser, die hohe Siedetemperatur u. s. w. Auch die an dem höchst siedenden Antheile gemachte Verbrennung lässt diese Vermuthung nur bestätigen.

0·2558 *g* Substanz lieferten 0·5095 *g* $CO_2$ und 0·225 *g* $H_2O$, entsprechend:

In 100 Theilen

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_{14}O_3$ |
|---|---|---|
| C ........ | 54·30 | 53·73 |
| H ........ | 9·38 | 10·44 |

**Äthylenoxyd und Phenol.**

Äthylenoxyd und Phenol, beide im Verhältnisse der Moleculargewichte, wurden in einer Einschmelzröhre zusammengebracht und das Gemisch durch 10 Stunden auf 150° erhitzt.

Die vor dem Erhitzen ziemlich dünnflüssige Masse, das Phenol hatte sich nämlich im Äthylenoxyd gelöst, war nunmehr unter ziemlicher Volumscontraction dickflüssig geworden und das Äthylenoxyd, wie sich beim Öffnen der Röhre zeigte, verschwunden.

Bei der Destillation ging die Hauptmenge bei 237° (uncorr.) über, nebstbei wurde ein kleiner Antheil einer über 250° siedenden Flüssigkeit erhalten. Die Hauptfraction stellte eine farblose, dickflüssige, in Wasser fast unlösliche, in Kalilauge lösliche Flüssigkeit von brennendem Geschmacke und schwach an Phenol erinnerndem Geruche dar.

Die Verbrennung an 0·141 *g* dieser Substanz vorgenommen, ergab 0·361 *g* $CO_2$ und 0·091 *g* $H_2O$, entsprechend:

In 100 Theilen

| | Gefunden | Berechnet für $C_8H_{10}O_2$ |
|---|---|---|
| C........ | 69·82 | 69·52 |
| H........ | 7·17 | 7·24 |

Behufs Feststellung der Constitution des Additionsproductes (ein solches lag ja unzweifelhaft vor) wurden folgende Versuche ausgeführt.

*a)* Acetylirung.

Durch Erhitzen des neuen Körpers mit einem Überschusse von Essigsäureanhydrid im Rohr auf 150° wurde eine bei 241° bis 243° siedende Flüssigkeit erhalten, die, wie eine Analyse von derselben besagte, ein Monacetin des ursprünglichen Körpers darstellte.

0·195 *g* Substanz lieferten 0·476 *g* $CO_2$ und 0·118 *g* $H_2O$, entsprechend:

In 100 Theilen

| | Gefunden | Berechnet für $C_{10}H_{12}O_3$ |
|---|---|---|
| C........ | 66·56 | 66·66 |
| H........ | 6·72 | 6·66 |

*b)* Spaltung mit Bromwasserstoff.

Die Spaltung mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei 150° führte zu Äthylenbromid, dessen Identität durch Schmelzpunkt — Siedepunkt — und eine Brombestimmung festgestellt wurde, und zu Phenol neben einer geringen Menge von Bromphenol.

0·1545 *g* des wahrscheinlichen Äthylenbromids gaben 0·309 *g* AgBr, entsprechend:

In 100 Theilen

| | Gefunden | Berechnet für $C_2H_4Br_2$ |
|---|---|---|
| Br ....... | 85·04 | 85·10 |

*c)* Spaltung mit Jodwasserstoff.

Dieselbe, bewirkt durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 170° verlief in der Weise, dass sich Jodäthyl und Phenol bildeten. Letzteres konnte zwar nicht als solches, aber doch als Trijodphenol nachgewiesen werden. (Die nach beendeter Reaction neben Phenol noch stark überschüssiges Jod enthaltende Jodwasserstoffsäure war nämlich mit Natriumcarbonat neutralisirt worden, wodurch Anlass zur Bildung dieses Körpers gegeben war.) An beiden Körpern wurden die nöthigen Bestimmungen ausgeführt.

0·157 *g* der bei 72° siedenden Flüssigkeit lieferten 0·2363 *g* AgJ, entsprechend:

In 100 Theilen

| | Gefunden | Berechnet für $C_2H_5J$ |
|---|---|---|
| J ........ | 81·33 | 81·41 |

0·6065 *g* der Krystalle vom Schmelzpunkte 156° lieferten 0·8475 *g* $CO_2$ und 0·041 *g* $H_2O$, und 0·0884 *g* Substanz gaben 0·1312 *g* AgJ, entsprechend:

In 100 Theilen

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_3J_3O$ |
|---|---|---|
| C........ | 15·62 | 15·25 |
| H........ | 0·75 | 0·62 |
| J........ | 80·20 | 80·72 |

Nach all diesen Versuchsergebnissen hatte sich das Äthylenoxyd bloss an den Sauerstoff des Phenols angelagert, der neue Körper war ein Phenylglycoläther

$$\begin{array}{l} CH_2.OC_6H_5 \\ CH_2\ OH \end{array}$$

Ein Derivat dieses Körpers, und zwar der Äthyläther desselben war von Henry[1] aus $CH_2Cl.CH_2Br$ dargestellt worden und musste ich durch Äthylirung meiner Verbindung zu diesem gelangen. Die Äthylirung bewirkte ich durch Erhitzen der Natriumverbindung des Äthers mit Jodäthyl. Die so erhaltene Flüssigkeit stimmte in ihrem Siedepunkte mit dem von Henry angegebenen (Siedepunkt 230°) überein. Einen weiteren Beweis für das thatsächliche Vorhandensein eines Phenylglycoläthyläthers

$$C_2H_4 \begin{array}{l} -OC_6H_5 \\ -OC_2H_5 \end{array}$$

lieferte eine Verbrennung:

0·2095 *g* Substanz lieferten 0·554 *g* $CO_2$ und 0·163 *g* $H_2O$, entsprechend:

In 100 Theilen

| | Gefunden | Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2$ |
|---|---|---|
| C........ | 72·07 | 72·28 |
| H........ | 8·64 | 8·43 |

Der durch directe Anlagerung von Äthylenoxyd an Phenol erhaltene Phenylglycoläther musste auch durch Einwirkung

[1] Bl. 40, 324.

von Äthylenchlorhydrin auf Phenol, respective Phenolnatrium zu erhalten sein, wesshalb ich noch einen diesbezüglichen Versuch unternahm.

Phenol wurde mit der zu seiner Bindung erforderlichen Menge Natriumalkoholat, welch letzteres in der ungefähr fünffachen Menge von Alkohol gelöst war, zusammengebracht und dann das Chlorhydrin etwas im Überschusse zugegeben. Schon bei gewöhnlicher Temperatur schien Reaction einzutreten, erkennbar an der Ausscheidung von Chlornatrium. Durch Erhitzen des Gemisches im Einschlussrohre durch ungefähr 6 Stunden auf 100° wurde die Reaction zu Ende geführt. Die Röhre wurde nunmehr geöffnet, die alkoholische Lösung des wahrscheinlich entstandenen Äthers vom Chlornatrium getrennt und der Destillation unterworfen. Nach dem Abdestilliren des Alkohols und etwas überschüssigen Chlorhydrins stieg das Thermometer auf 237°, wo nunmehr der erwartete Äther in einer fast quantitativ dem angewandten Chlorhydrin entsprechenden Menge überging.

Seine Identität mit dem aus Äthylenoxyd gewonnenen Äther wurde durch eine an ihm selbst und eine an dem wieder mit Essigsäureanhydrid gewonnenen Acetin vorgenommene Verbrennung bestätigt.

0·1673 *g* des Äthers lieferten 0·426 *g* $CO_2$ und 0·108 *g* $H_2O$ entsprechend:

In 100 Theilen

| | Gefunden | Berechnet für $C_8H_{10}O_2$ |
|---|---|---|
| C........ | 69·44 | 69·56 |
| H........ | 7·17 | 7·24 |

0·143 *g* des Acetins lieferten 0·35 *g* $CO_2$ und 0·084 *g* $H_2O$, entsprechend:

In 100 Theilen

| | Gefunden | Berechnet für $C_{10}H_{12}O_3$ |
|---|---|---|
| C........ | 66·71 | 66·66 |
| H........ | 6·52 | 6·66 |

## Zur Kenntniss des polymeren Äthylenoxydes.

Wie bereits Wurtz[1] feststellte, bildet sich bei mehrmonatlichem Stehen von Äthylenoxyd mit einer Spur festen Ätzkalis oder Chlorzinks ein Polymeres. Dasselbe zeigt nach den Angaben von Wurtz den Schmelzpunkt 56°, ist löslich in Wasser und Alkohol, aber unlöslich in Äther und reducirt Fehling'sche Lösung nicht.

Nach meiner Beobachtung verläuft die Polymerisation innerhalb weniger Stunden, wenn man das Äthylenoxyd mit einem Tropfen Kalilauge zusammenbringt und dann auf 50° bis 60° erhitzt. Auch beim Stehen mit etwas Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht sich die Polymerisation in einigen Tagen. Das so erhaltene Product ist dann freilich etwas schwerer rein zu bekommen, da ihm Spuren von Polyäthylenglycolen anhaften, welche den Schmelzpunkt bedeutend herabsetzen.

Zur Analyse und den nachstehenden Versuchen verwendete ich das durch mehrmonatliches Stehen von Äthylenoxyd mit festem Ätzkali erhaltene Product.

Behufs Reinigung vom Ätzkali wurde es in Alkohol gelöst, die Lösung mit Kohlensäure behandelt, vom Kaliumcarbonat abfiltrirt und schliesslich durch fractionirtes Ausfällen aus der alkoholischen Lösung mit Äther ein Product erhalten, welches scharf bei 56° schmolz und von dessen Reinheit ich mich durch eine Analyse überzeugte.

0·207 *g* Substanz lieferten 0·4135 *g* $CO_2$ und 0·17 *g* $H_2O$, entsprechend:

In 100 Theilen

| | Gefunden | Berechnet für $C_2H_4O$ |
|---|---|---|
| C ........ | 54·44 | 54·54 |
| H ........ | 9·12 | 9·09 |

[1] B. 10, 90; Bl. 29, 530.

Die an dem Polymeren versuchte Moleculargewichtsbestimmung, in Eisessig, sowie auch in Benzollösung vorgenommen, führte zu so geringen Siedepunktserhöhungen, respective Gefrierpunktserniedrigungen, dass daraus auf einen Complex von 30 $C_2H_4O$ im Polymeren geschlossen werden müsste. Dabei wurde bei Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel auffallender Weise das Molekül in concentrirten Lösungen kleiner gefunden als in verdünnten. Als z. B. in 12·6 *g* Eisessig 0·597 *g* Polymeres eingeführt wurden, betrug die Siedepunktserhöhung 0·09°, woraus sich das Molekül $(C_2H_4O)_{30}$ berechnet.

Beim Einführen von weiteren 0·652 *g* Substanz wurde statt einer erwarteten weiteren Siedepunktserhöhung von 0·098° eine solche von 0·19° beobachtet, welcher Werth in Verbindung mit dem früher erhaltenen zur Moleculargrösse $(C_2H_4O)_{23}$ führte.

Ganz dieselbe Abnormität trat auch bei der in Eisessiglösung vorgenommenen Gefrierpunktserniedrigungsbestimmung auf. Die in Benzollösung mittelst Gefrier- und Siedepunktserhöhung erhaltenen Werthe sprachen für $(C_2H_4O)_{30}$ und liess sich dabei die bei Eisessig beobachtete Unregelmässigkeit nicht constatiren. Zur Aufklärung der Constitution dieses Körpers wurden folgende Versuche angestellt.

Zuerst wurde behufs Ausmittelung etwa vorhandener Hydroxylgruppen mit Acetylchlorid behandelt. Trotzdem aber längere Zeit mit diesem auf 150° erhitzt wurde, konnte schliesslich das Polymere unverändert zurückerhalten werden.

Eine Behandlung mit Phosphorpentachlorid führte ebenfalls zu keinem Resultate. Unter 120° trat überhaupt keine Reaction ein, ein Erhitzen über diese Temperatur führte zur Verkohlung.

Es wurde nun zur Reduction des Polymeren geschritten. Da lange fortgesetztes Behandeln desselben mit Natriumamalgam in wässeriger Lösung dasselbe unverändert liess, wurde mit rauchender Jodwasserstoffsäure zu reduciren versucht. Diese (vom spec. Gew. 1·97) führte das Polymere bei 250° vollständig in Jodäthyl über. Aus diesem wurde behufs Identificirung eine Jodbestimmung vorgenommen.

0·165 *g* Substanz lieferten 0·248 *g* AJ, entsprechend:

In 100 Theilen

| | Gefunden | Berechnet für $C_2H_5J$ |
|---|---|---|
| J ........ | 81·21 | 81·41 |

Die Oxydation des Polymeren mit Permanganat in schwach alkalischer Lösung führte zu Kohlensäure und Oxalsäure. Zwischenproducte konnten dabei keine constatirt werden, obwohl ein Versuch mit möglichst verdünnter und zur vollständigen Oxydation (auf 1 $C_2H_4O$ wurde 1 O berechnet) unzureichender Permanganatlösung durchgeführt wurde. Dabei konnte die Hauptmenge des Polymeren wieder unverändert zurückerhalten werden.

Im polymeren Äthylenoxyd dürften also — hauptsächlich spricht das bei der Reduction mit Jodwasserstoff erhaltene Jodäthyl dafür — die einzelnen $C_2H_4$-Gruppen durch Sauerstoffbindungen ringförmig aneinandergelagert sein, wie ungefähr folgende Formel zum Ausdruck bringt:

$$O\left\langle\begin{matrix} CH_2.CH_2-O-CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2-O-CH_2.CH_2 \end{matrix}\right\rangle O$$

Doch ist die Zahl der durch Sauerstoff verketteten Äthylengruppen vorläufig nicht bekannt.

---

Am Schlusse dieser Abhandlung will ich noch anführen, dass ich auch noch die Einwirkung des Äthylenoxydes auf Jodäthyl, Chloroform, Crotonaldehyd, Benzaldehyd, Malonsäureester, Benzol (bei Gegenwart condensirender Agentien) durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr untersucht, aber dabei immer ein negatives Resultat erhalten habe.

In sämmtlichen in vorstehender Abhandlung beschriebenen additionellen Verbindungen ist die Verkettung entweder durch Stickstoff- oder durch Sauerstoff-, niemals aber durch Kohlenstoffbindung erfolgt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrath Lieben, drücke ich an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aus für die Unterstützung durch Rath und That, die er mir bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit zutheil werden liess.

# Studien über Quercetin und seine Derivate

(X. Abhandlung)

von

Dr. **J. Herzig.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

## Zusammensetzung des sogenannten Tribromquercetins.

Am Schlusse einer Reihe mühsamer und complicirter Versuche bin ich[1] zum Resultat gelangt, dass sämmtliche bisher gut untersuchte Quercetinderivate sich auf die Formel $C_{15}H_{10}O_7$ des Quercetins zurückführen lassen und dass diese Formel ausserdem durch andere Gründe gestützt wird. Eine Ausnahme hievon bildete damals noch die Zusammensetzung des Quercitrins und weiterhin musste nur noch das Tribromquercetin von Liebermann und Hamburger mit der neuen Formel in Einklang gebracht werden. Die Zusammensetzung des Quercitrins wurde seither von Herzig und Smoluchowski[2] sicher festgestellt, so dass die Zersetzungsgleichung folgendermassen formulirt werden kann:

$$\underbrace{C_{21}H_{22}O_{12}}_{\text{Quercitrin}} + H_2O = \underbrace{C_{15}H_{10}O_7}_{\text{Quercetin}} + \underbrace{C_6H_{14}O_6}_{\text{Isodulcit}}$$

und damit dieser Widerspruch aufgeklärt wird.

Das Tribromquercetin betreffend muss ich etwas weiter zurückgreifen, da sich neuerdings in dieser Beziehung einige ungenaue Angaben in die Literatur eingeschlichen haben.

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1891, S. 172.

[2] Monatshefte für Chemie, 1893, S. 53.

Dieses Präparat habe ich so wie alle anderen Derivate zur Controlle nach den Angaben von Liebermann und Hamburger dargestellt, habe es nie als reines Tribromquercetin angesprochen, sondern im Gegentheil erklärt, dass ich es als solches nicht betrachten kann und dass es überhaupt auf gar keine Formel recht stimmt. Dieser Umstand in Verbindung mit der quantitativen Zersetzung des Quercitrins war ja gerade die Ursache, dass ich die alte Formel von Liebermann verwerfen musste.

Legt man nun die neue von mir aufgestellte Quercetinformel $C_{15}H_{10}O_7$ der Berechnung zu Grunde, so sieht man sofort, dass die von Liebermann und Hamburger und mir gefundenen Zahlen noch am besten der Zusammensetzung eines Dibromquercetins entsprechen, dass aber die Übereinstimmung der gefundenen und berechneten Werthe namentlich beim Brom keineswegs eine befriedigende genannt zu werden verdient.

| | Mittel Liebermann | Mittel Herzig | $C_{15}H_8Br_2O_7$ |
|---|---|---|---|
| C.......... | 39·45 | 39·48 | 39·13 |
| H.......... | 1·96 | 2·30 | 1·74 |
| Br.......... | 33·70 | 33·36 | 34·78 |

Meine Hoffnung, durch öfteres Umkrystallisiren dieses Körpers zu Zahlen zu gelangen, welche mit den theoretisch berechneten besser stimmen würden, hat sich als trüglich erwiesen. Der Bromgehalt nimmt im Gegentheil beim Umkrystallisiren immer mehr ab, allerdings in so geringer Weise, dass man es auch übersehen hätte können, wenn man nicht durch verschiedene andere Umstände aufmerksam geworden wäre.

Ich erhielt bei Wiederholung der Versuche nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol einen Bromgehalt von 33·32%, welcher durch weiteres Umkrystallisiren (dreimal) auf 32·5% sank, und schliesslich erhielt ich beim wiederholten Umkrystallisiren nur 31·4%.

In der Lauge von den ausgefallenen Krystallen war immer Bromwasserstoffsäure nachweisbar.

Dasselbe Resultat erhielt ich beim Umkrystallisiren aus Eisessig und Essigäther. Dabei war in gar keinem dieser Fälle

die Zersetzung durch eine Änderung im Schmelzpunkte constatirbar, da derselbe constant bei 233—235° lag.

Es liegt hier also unzweifelhaft ein Dibromquercetin vor, welches wegen seiner leichten Zersetzlichkeit keine absolut scharfen Zahlen liefern kann.

Dass die Bromatome aus dem Molekül des sogenannten Tribromquercetins von Liebermann und Hamburger sich leicht eliminiren lassen, habe ich ja schon constatirt, da ich nachgewiesen habe, dass dasselbe das ganze Brom durch Kochen mit verdünnter Lauge als Bromwasserstoff abspaltet.[1] Im Anschluss hieran habe ich gefunden,[2] dass das Tribromphloroglucin ebenso leicht das Brom abgibt und daraus weiterhin den Schluss gezogen, dass das sogenannte Tribromquercetin das Brom im Phloroglucinrest enthält. Die gleichen Schlüsse gelten jetzt selbstverständlich für das Dibromquercetin.

Nun hat es sich aber gezeigt, das die Bromderivate der echten Phloroglucinäther sehr stabil sind,[3] und man konnte daher per analogiam wieder erwarten, dass das Dibromtetraäthylquercetin gar nicht oder wenigstens nur sehr wenig zersetzlich sein und dass man bei diesem Körper bei der Analyse bessere Zahlen erhalten werde. Dies ist in der That der Fall, so dass also dadurch wieder bewiesen ist, dass bei der Einwirkung von Brom auf Quercetin in der That Dibromquercetin entsteht.

### Dibromtetraäthylquercetin.

Reines Tetraäthylquercetin wurde in einer Eisessiglösung in der Kälte mit 6 Atomen Brom behandelt. Obwohl ein sehr rasches Verschwinden des Broms zu constatiren ist, hat trotzdem keine Addition stattgefunden, da vom ersten Momente an Bromwasserstoff nachgewiesen werden kann. Am Ende der Operation war ein deutlicher Überschuss von Brom vorhanden. Zur Reinigung wurde der Körper aus Eisessig umkrystallisirt,

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1885, S. 869.
[2] Monatshefte für Chemie, 1885, S. 884.
[3] Siehe nachfolgende Abhandlung von J. Herzig und J. Pollak.

zurückgeführt. Die Aufklärung der Constitution des Fisetins war also der Kern der ganzen Frage geworden. Beim Fisetin[1] konnte ich nun zeigen, dass dasselbe sich in seinen Alkylderivaten im Sinne folgender Gleichung zersetzt:

$$\underbrace{C_{15}H_6O_2(O\,Alkyl)_4}_{\text{Tetraalkylfisetin}}+2H_2O = \underbrace{C_7H_4O_2(O\,Alk)^2}_{\text{Dialkylfisetol}}+\underbrace{C_8H_6O_2(O\,Alk)_2}_{\text{Dialkylprotocatechusäure}}$$

Das Fisetol[2] betreffend wurde von Smoluchowski und Herzig nachgewiesen, dass dasselbe ein Resorcinderivat von folgender Constitution ist:

$$C_6H_3\begin{cases}OH & 1\\ OH & 3\\ CO.CH_2OH\end{cases}$$

und dass dem bei der Reaction entstehenden Dialkylfisetol die Structur

$$C_6H_3\begin{cases}OH\\ O\,Alk\\ CO.CH_2O\,Alk\end{cases}$$

zukommen muss. Demgemäss musste man aus dem Gang der Zersetzung den Schluss ziehen, dass das Kernhydroxyl des Dialkylfisetols und das Carboxyl der Dialkylprotocatechusäure im Tetraalkylfisetin nicht vorhanden sind und dass sie daher erst bei der Zersetzung mit Kali entstehen. Es waren damit als Bestandtheile des Fisetins folgende zwei Reste sicher nachgewiesen:

$$C_6H_3\begin{cases}OH\\ OH\\ CO-\end{cases} \qquad\qquad C_3H_3\begin{cases}O-\\ OH\\ CO.CH_2OH\end{cases}$$

Rest der Protocatechusäure — Rest des Fisetols

Um aus diesen beiden Resten das Molekül des Fisetins construiren zu können, bedarf es noch der Abspaltung eines Moleküls $H_2O$.

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1891, S. 177.

[2] Monatshefte für Chemie, 1893, S. 39.

Über die Art dieser Wasserabspaltung habe ich mich damals noch nicht sicher ausgesprochen, und ich will hier den ganzen bezüglichen Passus citiren:[1] »Die meisten der möglichen Formeln verlangen das Entstehen von Kohlenstoffbindungen, deren Aufhebung durch Einwirkung von alkoholischem Kali bei Wasserbadtemperatur uns unwahrscheinlich erscheint. Wir glauben daher unsere Aufmerksamkeit vorerst solchen Möglichkeiten zuwenden zu sollen, wo durch Abspaltung des zweiten Wassermoleküls keine neue Kohlenstoffbindung stattfindet, und erst in zweiter Linie sollen die anderen Eventualitäten berücksichtigt werden«. Mit der Vermeidung der Annahme einer Kohlenstoffbindung hat es nun aber folgendes Bewandtniss.

Bei der Construction einer halbwegs plausiblen Formel der Quercetinderivate mit einer Kohlenstoffbindung, welche bei der Zersetzung mit Kali sich lösen soll, kommt man immer wieder auf Gebilde, welche den Xanthonderivaten sehr ähnlich sind. Auf die thatsächlich vorhandenen Analogien zwischen den Xanthon- und Quercetinderivaten habe ich aber schon vor Jahren hingewiesen und habe auch mit Rücksicht darauf das Studium des Euxanthons[2] und der Euxanthonsäure[3] begonnen. Die Fälle analogen Verhaltens konnte ich nun sogar um einige vermehren, dabei zeigte sich aber ein fundamentaler Gegensatz in dem Verhalten gegen Kali. Euxanthon bleibt selbst im Rohr auf 150° mit der zehnfachen Menge Kaliumhydroxyds erhitzt vollkommen intact, während Quercetin und seine Derivate schon bei gewöhnlicher Temperatur in verdünnter alkalischer Lösung sich vollkommen zersetzen.

Mit Rücksicht auf diesen Umstand bin ich von der direct ausgesprochenen Absicht, in beiden Fällen eine ähnliche Constitution anzunehmen abgekommen, habe aber ausdrücklich hervorgehoben, dass ich »die bisher angeführten gleichen Reactionen keineswegs unterschätzt wissen möchte«. Weiterhin habe ich es als möglich hingestellt, dass »das Euxanthon nur

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1893, S. 52.
[2] Monatshefte für Chemie, 1891, S. 161.
[3] Monatshefte für Chemie, 1892, S. 411.

einer sehr geringen Umformung bedarf, um die leichte Zersetzlichkeit zu erlangen«.

Unabhängig davon hat auch Kostanecki,[1] fast gleichzeitig vom Gentisin ausgehend, darauf aufmerksam gemacht, dass einige Reactionen der Xanthonderivate sehr an die der gelben natürlichen Farbstoffe erinnern. Es war dies insbesonders das eigenthümliche Verhalten, bei $n$ Hydroxylgruppen nur $n-1$ Alkylgruppen aufzunehmen und dabei in Kaliumhydroxyd unlösliche Verbindungen zu liefern. Diese von mir bei den Quercetinderivaten und dem Euxanthon constatirte Eigenschaft hat Kostanecki[2] auch bei anderen Xanthonderivaten verfolgt und zusammen mit Dreher[3] gezeigt, dass hiebei die in der Orthostellung zum Carbonyl befindliche Hydroxylgruppe nicht alkylirt wird. Für die Aufklärung der Constitution der Quercetinderivate waren diese weiteren Beobachtungen insofern nicht von Belang, als dadurch die von mir hervorgehobene Schwierigkeit wegen des verschiedenen Verlaufes der Reaction mit Kali nicht behoben wurde.

In dieser Richtung ist aber in der letzten Zeit ein bedeutender Fortschritt zu verzeichnen, indem wir durch die schöne Arbeit v. Kostanecki's[4] im Chrysin ein Xanthonderivat kennen gelernt haben, welches in Bezug auf die Zersetzlichkeit mit Kali eine Mittelstellung einnimmt zwischen Euxanthon und Quercetin. Kostanecki hat denn auch die Wichtigkeit dieser Thatsache erkannt und ist auf die Analogie der Quercetin- und Xanthonderivate zurückgekommen, indem er diesmal ganz bestimmt in beiden Fällen eine gleiche Constitution voraussetzt.

Es ist demnach zum Theil der Fall eingetreten, den ich in meiner Studie über das Euxanthon als zur vollkommeneu Analogie unerlässliches Desiderium aufgestellt habe. Ich schrieb damals:[5] »Wenn es gelänge ein Derivat des Euxan-

[1] Monatshefte für Chemie, 1891, S. 211 und 318.
[2] Berl. Ber., XXIV, 1894 und 3980.
[3] Berl. Ber., XXVI, 71.
[4] Berl. Ber., XXVI, 2901.
[5] Monatshefte für Chemie, 1891, S. 171.

thons darzustellen oder in der Literatur ausfindig zu machen, welches sich mit Kali geradeso leicht zersetzen liesse wie das Quercetin, so würde man in dieser Substanz sehr wahrscheinlich ein vollkommenes Analogon des Quercetins besitzen.«

Ich bin daher in der angenehmen Lage, den Ansichten Kostanecki's beipflichten zu können, allein es scheint mir, als ob er das Wesentliche der Sache nicht genügend betont hätte. Alle den Xanthon- und Quercetinderivaten bis zu einem gewissen Grade gemeinsamen Eigenschaften würden mich auch heute nicht bewegen, eine gleiche Constitution in beiden Fällen anzunehmen, wenn es sich beispielsweise gezeigt hätte, dass das Chrysin gegen Kali geradeso resistent wäre wie Euxanthon und andere Xanthonderivate. Ich brauche nur daran zu erinnern, dass z. B. die Eigenschaften bei $n$ Hydroxylgruppen, nur $n-1$ Alkylgruppen leicht aufzunehmen, auch dem Fluoresceïn zukommt, ja sogar sich bei Körpern zeigt, die im freien Zustande keine Farbstoffe sind wie das Brasilin[1] und Hämatoxylin.[2] Ich halte es jetzt überhaupt für nicht unwahrscheinlich, dass die Regel von Kostanecki und Dreher nicht nur bei Xanthon- und Fluoranderivaten statt hat.[3]

Für die Annahme einer gleichen Constitution bei den Xanthon- und Quercetinderivaten ist für mich nur der Umstand massgebend, dass ein unzweifelhaftes Xanthonderivat, Chrysin, neben anderen analogen Eigenschaften sich mit concentrirter Kalilauge ganz ähnlich zersetzt, wie ich es beim Äthylfisetin constatiren konnte. Dass sich beim Chrysin der Rest der Essigsäure abspaltet, während beim Fisetin der Glycolsäurerest beim Resorcin bleibt, ist nicht so wichtig, um die Analogien zu stören, zumal, wie schon v. Kostanecki bemerkt, hier unter verschiedenen Verhältnissen gearbeitet wurde.

Bei der Construction einer Fisetinformel, welche direct an die des Chrysins sich anschliessen würde, hat man noch immer zwei Möglichkeiten zu berücksichtigen.

---

1 Monatshefte für Chemie, 1893, S. 56.

2 Monatshefte für Chemie, 1894, S. 139.

3 Berl. Ber., XXVII, 2119.

I. (O; OH; $C-C_6H_3(OH)_2$; $C(OH)$; CO)

II. (O; $C-C_6H_3(OH)_2$; COH; OH CO)

Das Moment der Unsicherheit rührt daher, dass nur die Metastellung der Hydroxylgruppen in den Fisetolderivaten sicher bekannt ist und dass ich nur vermuthungsweise die Ansicht ausgesprochen habe, dass die Stellung im Fisetol 1.2.6 (Seitenkette in 1) wäre. Die exacte Bestimmung der Stellung der Seitenkette in den Fisetolderivaten ist auch der directe Weg zur Entscheidung der Frage nach der wahren Formel des Fisetins. Es gibt aber auch einen indirecten Weg, und zwar mit Hilfe der Regel von Kostanecki-Dreher. Schema II enthält Eine Hydroxylgruppe in der Orthostellung zum Carbonyl, und wir hätten daher bei der Alkylirung ein gelbes, noch nicht vollkommenes äthylirtes Derivat zu erwarten, welches trotzdem in Kali unlöslich sein müsste. Diese Substanz ist nun aber nicht beobachtet worden. Ich erhielt vielmehr bei den verschiedenen Darstellungen immer nur das weisse, vollkommen äthylirte Tetraäthylderivat. Das Fisetin ist daher sehr wahrscheinlich nach Schema I constituirt, und die Zersetzung des Tetraäthylfisetins geht daher unter Aufnahme von 2 Mol. $H_2O$ im Sinne folgender Gleichung vor sich:

(CH H O; OH; O; CH $COC_2H_5$; $OC_2H_5$; C; C — C; $COC_2H_5$; CH; C; $COC_2H_5$; CH CH; CH CO; $H_2$) =

Tetraäthylfisetin

= (COH; CH CH; CH $C(OC_2H_5)$; C; $CO.CH_2(OC_2H_5)$) + ($C(OC_2H_5)$; CH $C(OC_2H_5)$; CH CH; C; COOH)

Diäthylfisetol Diäthylprotocatechusäure

Daraus ist unmittelbar zu ersehen, dass die Carboxylgruppe der Diäthylprotocatechusäure und das Kernhydroxyl des Diäthylfisetols ihre Entstehung der Zersetzung mit alkoholischem Kali verdanken. Es ist dies ein Umstand, den ich schon früher[1] erschliessen konnte. Des Weiteren zeigt es sich, dass das Fisetol nicht die Stellung 1.2.6, wie ich vermuthet habe, sondern 1.2.4 (Seitenkette in 1) besitzt. Sollte man diese Stellung in Zukunft sicher nachweisen können, so wird dann umgekehrt das Fisetin als weiterer Beweis für die Richtigkeit der Regel von Kostanecki und Dreher zu gelten haben.

Meine weiteren aus der vermutheten Stellung 1.2.6 gezogenen Schlüsse[2] bleiben übrigens aufrecht, da auch bei 1.2.4 die bei der Zersetzung gebildete Hydroxylgruppe zur Seitenkette in der Orthostellung steht, so dass die aus dem Diäthylfisetol entstehende Monoäthylresorcyl- und Monoäthylresorcylglyoxylsäure ein zum Carboxyl in der Orthostellung befindliches Hydroxyl enthalten.

---

Was nun den Umstand betrifft, dass ich nie eine der Zersetzung des Chrysins vollkommen analoge Hydrolyse des Quercetins oder Fisetins zu beobachten Gelegenheit hatte, so ist darüber Folgendes zu bemerken. Die Zersetzung des nicht alkylirten Quercetins und Fisetins mittelst Kali habe ich ja studirt und dabei das Auftreten von Protocatechusäure und Phloroglucin, respective Resorcin constatirt. Daneben sollte, wie schon Kostanecki bemerkt, Glycolsäure entstehen. Ich habe diese Reaction schon früher wiederholt beim Quercetin direct mit Rücksicht auf den Nachweis der Glycolsäure verfolgt, ohne dass mir derselbe gelungen wäre. Ein in der letzten Zeit erneuerter Versuch mit etwas mehr Substanz ergab ein gleiches negatives Resultat. Wenn nun auch die Möglichkeit der Anwesenheit der Glycolsäure offen bleiben muss, so glaube ich doch, dass die Bildung derselben nicht absolut nothwendig ist, weil die Verhältnisse bei den Quercetinderivaten wesentlich anders liegen. Beim Chrysin haben wir es allem Anscheine nach mit einer glatten Zersetzung unter Wasseraufnahme zu

[1] Monatshefte für Chemie, 1891, S. 177.

[2] Berl. Berl., XXVII, 2119.

thun, während beim Quercetin eine combinirte Reaction statt hat. Quercetin wird nämlich nicht nur zersetzt, sondern auch, und zwar wahrscheinlich früher, oxydirt. Dass Quercetin in alkalischer Lösung sehr gierig Sauerstoff absorbirt, habe ich ja schon vor langer Zeit[1] constatirt. Es ist daher nicht unmöglich, dass der Glycolsäurerest noch vor der Hydrolyse oxydirt wird, so dass dann nur die Zersetzung in Protocatechusäure und Phloroglucin, respective Resorcin möglich ist. In der That ist die Natur des Säure- und Phenolrestes für den Verlauf mancher Reaction sehr massgebend, und zwar sogar innerhalb der engeren Quercetingruppe selbst, wie folgende Beobachtungen erweisen mögen.

### Oxydation des Äthylfisetins und Äthylquercetins.

Äthylfisetin wurde in Eisessig gelöst, mit Wasser so lange verdünnt, als keine Ausscheidung stattfand und dann mit der gleichen Menge Kaliumpermanganat oxydirt. Nach vollendeter Oxydation wurde mit schwefeliger Säure der Manganniederschlag gelöst und die Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt, welcher die gesammte vorhandene organische Substanz aufnimmt. Die in Äther gelöste Substanz konnte in drei Körper getrennt werden.

*A.* Eine in Kali unlösliche Verbindung, welche aus Alkohol umkrystallisirt den constanten Schmelzpunkt 104—105° besass und sich als unangegriffenes Äthylfisetin erwies.

Die in Kali löslichen Verbindungen konnten, mit Äther vorher extrahirt, durch Umkrystallisiren aus Wasser in zwei Körper *B* und *C* getrennt werden.

*B.* Sehr schwer löslich in Wasser. Constanter Schmelzpunkt 168—169°. Erwies sich als Diäthylprotocatechusäure.

*C.* Leicht löslich in Wasser. Constanter Schmelzpunkt 65 bis 66°. Ist daher die auch bei der Oxydation des Äthylfisetols entstehende Monoäthylresorcylglyoxylsäure von der Stellung 1.2.4 (CO.COOH : OH : $OC_2H_5$).

Berücksichtigt man, dass Äthylfisetin mit Kali Äthylfisetol und Diäthylprotocatechusäure liefert, so sieht man, dass die

[1] Monatshefte für Chemie, 1885, S. 873.

Oxydation beim Äthylfisetin ganz normal verläuft und dass ich bei der Oxydation des Äthylquercetins als Reactionsproducte Diäthylprotocatechusäure und ein der Monoäthylresorcylglyoxylsäure entsprechendes Derivat des Phloroglucins hätte erwarten müssen. Ein derartiger Gang der Reaction wäre für den vollkommen sicheren definitiven Nachweis des Verhältnisses von Fisetin und Quercetin von grosser Wichtigkeit.

Leider wird aber dabei der Phloroglucinrest ganz oxydirt, und ich konnte nur Diäthylprotocatechusäure und unoxydirtes Äthylquercetin nachweisen. Der Versuch wurde wiederholt, und ich konnte mich jedesmal überzeugen, dass der ätherische Extract keine Spanreaction mit Salzsäure liefert und dass die Lauge von der Diäthylprotocatechusäure keine organische Substanz enthielt.

Oxydationen des Quercetins, bei welchen der Phloroglucinrest ganz oxydirt wird, habe ich übrigens schon beschrieben.[1]

Wenn nun diese Reaction bei so ähnlich constituirten Körpern wie Quercetin und Fisetin so verschieden verläuft, so wäre, selbst wenn mir der Nachweis der Glycolsäure auch in der Zukunft nicht gelingen sollte, es nicht zu verwundern, dass die Zersetzung des Chrysins und Quercetins nicht in gleichem Sinne vor sich geht, zumal hier in dem einen Falle eine glatte Zersetzung, im anderen Falle eine Zersetzung und Oxydation stattfindet.

Ich muss noch eines Versuches erwähnen, der, wenn er auch nicht das gewünschte Resultat geliefert, doch in so mancher Beziehung aufklärend wirken konnte. Es handelt sich um die

## Zersetzung des Rhamnetins.

Das Rhamnetin ist schon vor einiger Zeit als Methyläther des Quercetins erkannt von der Formel $C_{15}H_9O_6(OCH_3)$.[2] Ohne mich weiter auf die Gesichtspunkte einzulassen, von welchen ausgehend ich die Zersetzung des Rhamnetins mittelst Kalilauge studirt habe, will ich nur bemerken, dass die Zersetzung leider genau so vor sich geht wie bei den anderen Alkylquercetinen. Man erhält Protocatechusäure und ein amorphes

[1] Monatshefte für Chemie, 1885, S. 874.

[2] Monatshefte für Chemie, 1888, S. 548 und 1891, S. 172.

Phloroglucinderivat, welches bisher in gar keiner Weise zum Krystallisiren gebracht werden konnte, und zwar weder als solches, noch in Form seiner Derivate. Wenn nun auch diese Reaction zur weiteren Aufklärung der Constitution des Quercetins nichts beitragen kann, so ist es doch möglich, daraus ganz bestimmte Schlüsse in Bezug auf den Ort des Methoxyls im Rhamnetin zu ziehen. Da nämlich der Theil, welcher Protocatechusäure liefert, nicht methylirt ist und ausserdem im Phloroglucinrest wegen der Kostanecki-Dreher'schen Regel die Orthostellung zum Carbonyl frei bleiben muss, so sind jetzt nur mehr zwei Formeln möglich. Gibt man dem Quercetin die Formel

```
         C     O           CH  COH
        / \ C / \         /     \
    OHC     |     C—C           COH
     |      |     |       \     /
    CH      C     C(OH)    CH  CH
        \ /   \ /
        COH   CO
```

so kann dann Rhamnetin nur entweder nach Schema I oder II constituirt sein.

```
            CH     O           CH  COH
           / \ C / \          /     \
    CH3OC      |     C—C           COH
I.   |         |     |         \     /
    CH         C     COH        CH  CH
           \ /   \ /
           COH   CO

            CH     O           CH  COH
           / \ C / \          /     \
     OHC       |     C—C           COH
II.  |         |     |         \     /
     HC        |     COCH3      CH  CH
           \ / C \ /
           COH   CO
```

So wäre denn die Frage nach der Constitution des Quercetins und seiner Derivate bis zu einem gewissen Grade beantwortet, obwohl ich mir noch immer einzelner Lücken in unserer Beweisführung sehr wohl bewusst bin. Namentlich wäre es sehr wünschenswerth, das von mir sehr wahrscheinlich gemachte Verhältniss des Fisetins zum Quercetin noch

besser experimentell festzustellen. Davon abgesehen, könnte man diese Arbeit in zweifacher Richtung weiter fortsetzen. Es könnte noch fürs Erste eine ganze Reihe gelber Pflanzenstoffe mit Bezug auf ihr Verhältniss zum Quercetin untersucht werden.

Sind doch einige Glucoside derart nahe mit der Quercetingruppe verbunden, dass manche Autoren direct behauptet haben, dass diese Körper Quercetin liefern. Leider sind die Substanzen schwer zugänglich, und ich muss daher auf dieses Studium in seiner ganzen Ausdehnung mit Rücksicht auf meine beschränkte Zeit verzichten. Ich möchte mir nur bei dieser Gelegenheit das Studium des Galloflavins reserviren, da mir über diese Substanz schon jetzt einige nicht uninteressante Thatsachen zur Verfügung stehen.

Es wäre aber auch sehr verlockend, jetzt, mit der richtigen Erkenntniss des Quercetins ausgerüstet, das Studium derjenigen Verbindungen in Angriff zu nehmen, welche Hlasiwetz in der Kalischmelze aus Quercetin erhalten hat.

Ich muss allerdings bekennen, dass ich bisher in der Kalischmelze weder Quercetin- noch Quercimerinsäure erhalten konnte. Bei der grössten Vorsicht konnte ich nur die Endproducte der Reaction constatiren, nämlich Protocatechusäure und Phloroglucin. Doch fühle ich mich durch meinen Misserfolg keineswegs berechtigt, die Existenz dieser Körper zu bezweifeln.

---

Ich möchte noch die Aufmerksamkeit auf einen Körper lenken, dessen Studium jetzt mit Aussicht auf Erfolg wieder aufgenommen werden kann. Ich meine das Morin, welchem Benedikt und Hazura[1] aus gewichtigen Gründen die Formel $C_{13}H_8O_6$ zuertheilt haben, wobei sie aber auch die Möglichkeit der Formel $C_{13}H_{10}O_6$ zugeben. Bei ihren weiteren Studien fanden dieselben Autoren,[2] dass die Bromderivate des Morins auf die Richtigkeit der alten, von Löwe aufgestellten Formel $C_{15}H_{10}O_7$ hinweisen. Diese Formel wird umso wahrscheinlicher, wenn

[1] Monatshefte für Chemie, 1884, S. 165.

[2] Monatshefte für Chemie, 1884, S. 667.

man bedenkt, dass die Gründe, welche seinerzeit Benedikt und Hazura bewogen haben, dem Ausdruck $C_{13}H_8O_6$ oder $C_{13}H_{10}O_6$ vor $C_{15}H_{10}O_7$ den Vorzug zu geben, jetzt nicht mehr massgebend sein können. Wir kennen jetzt eine Reihe von Körpern mit $C_{15}$, welche bei der Zersetzung nur Protocatechusäure und Phloroglucin, respective Resorcin liefern, und es kann daher nicht befremden, wenn bei der Zersetzung des Morins nur Phloroglucin und β-Resorcylsäure constatirt werden konnten.

Ich gedenke die Richtigkeit dieser Formel noch durch das genaue Studium der Alkyl- und eventuell Alkylacetylderivate zu erweisen. Dabei werden sich wahrscheinlich noch andere Berührungspunkte zwischen Quercetin und Morin ergeben.

Sind wir einmal im Besitze einer absolut sicheren Morinformel $C_{15}H_{10}O_7$, dann können wir, wenn auch sonst ein analoges Verhalten constatirt wird, über die Constitution desselben nicht im Zweifel sein. Wir hätten dann im Morin eine dem Quercetin isomere Verbindung, welche, wie Benedikt und Hazura nachgewiesen haben, bei der Zersetzung Phloroglucin und β-Resorcylsäure liefert, während Quercetin sich in Phloroglucin und Protocatechusäure spalten lässt.

Aber auch, wenn sich, was ich für unwahrscheinlich halte, die Richtigkeit der Formel $C_{13}H_{10}O_6$ für das Morin ergeben sollte, ist es möglich, dass mit der Feststellung der Formel auch zugleich die Constution gegeben wäre. Das Morin könnte dann in demselben Verhältniss zum Maclurin stehen wie bei der Formel $C_{15}H_{10}O_7$ zum Quercetin.

---

Zum Schlusse möchte ich noch einen Punkt berühren, den ich schon lange hätte absolviren müssen. Das Quercetin ist ein Derivat des Phloroglucins, und es wäre daher sehr merkwürdig, dass der Phloroglucinrest im Quercetin ganz die Eigenschaft verloren haben sollte, durch Bindungswechsel in die secundäre Form überzugehen. Diesen Schluss könnte man in der That aus der Beobachtung ziehen, dass ich mit Kali und Jodalkyl echte Äther bekommen habe, welche mit Jodwasser-

stoff alle Alkylgruppen wieder abspalten. Ich muss daher bemerken, dass neben den krystallisirten echten Äthern immer auch syrupöse Körper entstehen, und es ist daher möglich, dass wir in diesem Syrup die Pseudoäther des Quercetins zu suchen haben. Ein Unterschied wäre aber immerhin doch vorhanden, da ja Phloroglucin nur Pseudoäther liefert, während beim Quercetin das Hauptproduct der Reaction die echten mit Jodwasserstoff verseifbaren Äther sind.

# Über die Einwirkung von Alkalien auf bromirte Phloroglucinderivate

von

**J. Herzig** und **J. Pollak.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Schon vor längerer Zeit hat der Eine von uns nachgewiesen,[1] dass Tribromphloroglucin mit verdünnten Alkalien schon bei Wasserbadtemperatur sich unter Abgabe des gesammten Broms zersetzt und hat sich das Studium dieser Reaction vorbehalten. Diese in Aussicht gestellte Arbeit konnte erst in der letzten Zeit in Angriff genommen werden, und auch heute können wir nur über Resultate berichten, die damit in losem Zusammenhange stehen. Es handelt sich nämlich um Versuche, die mit den Bromderivaten der echten Äther des Phloroglucins angestellt wurden und welche nachweisen sollten, dass die oben erwähnte Reaction nur zwischen Alkalien und solchen Phloroglucinderivaten statthabe, welche ganz oder theilweise in die secundäre Form übergehen können. In der That hat sich, wie vorausgesehen, gezeigt, dass sowohl Tribromdiäthyl-, als Tribromtriäthylphloroglucin gegen Alkalien vollkommen resistent sind und dass man daher mit grosser Wahrscheinlichkeit behaupten kann, dass der Zersetzung des Tribromphloroglucins die Umwandlung in Tribromtriketohexamethylen vorausgehen muss.

Wir wollen nun zur Beschreibung der von uns dargestellten Verbindungen und ihrer Reactionen übergehen.

[1] Monatshefte für Chemie, 1885, S. 884.

Die Darstellung der echten Phloroglucinäther betreffend, haben wir den Angaben von Will und Albrecht[1] bis auf einen Punkt nichts hinzuzufügen. Die genannten Autoren geben nämlich die Ausbeute an Diäthylphloroglucin nicht an, während wir gefunden haben, dass im Maximum nur die Hälfte des vorhandenen Phloroglucins in das Diäthylderivat umgewandelt wurde. Die andere Hälfte findet sich in der Lauge nicht als Phloroglucin, sondern als Diphloroglucin oder sogenanntes Phloroglucid[2] vor. Diese Thatsache hat uns eine sehr einfache und quantitative Darstellungsweise des Phloroglucids an die Hand gegeben, welcher Umstand für das Studium dieses interessanten Körpers sehr wichtig ist. Wir werden übrigens auf diese Verhältnisse noch zu sprechen kommen.

## Tribromdiäthylphloroglucin.

Reines Diäthylphloroglucin wurde mit 8 Atomen Brom in essigsaurer Lösung in der Kälte behandelt. Die Bromirung geht sehr glatt vor sich, und ist am Ende ein deutlicher Überschuss von Brom zu constatiren. Die Substanz wurde aus der Lösung in Eisessig mit Wasser gefällt und dann aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt. Aus diesem Lösungsmittel krystallisirt der Körper in Form schöner weisser Nadeln aus, welche den constanten Schmelzpunkt 62—64° besitzen.

Die Analysen dieses Körpers ergaben folgendes Resultat:

I. 0·2880 *g* vacuumtrockener Substanz ergaben 0·3039 *g* Kohlensäure und 0 0685 *g* Wasser.

II. 0·4006 *g* vacuumtrockener Substanz ergaben 0·5400 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_6Br_3(OH)(OC_2H_5)_2$ |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| C | 28·77 | — | 28·68 |
| H | 2·64 | — | 2·62 |
| Br | — | 57·36 | 57·20 |

[1] Berl. Ber., XVII, 2098.

[2] Letztere Bezeichnung finden wir mit Rücksicht auf das Diresorcin und andere Diphenylderivate bezeichnender. In der Folge werden wir daher nur den Namen Phloroglucid anwenden.

Die Substanz wurde mit concentrirter Natronlauge sechs Stunden gekocht und dann mit Kohlensäure ausgefällt. Die ausgeschiedene Substanz erwies sich als ganz reines Tribromdiäthylphloroglucin vom Schmelzpunkt 63—65°. In Lösung gegangen war nur eine minimale Spur, und ebenso war die Reaction auf Bromwasserstoff fast nicht zu bemerken.

### Tribromtriäthylphloroglucin.

Wurde genau so dargestellt wie das entsprechende Derivat des Diäthylphloroglucins. Die Substanz ist ziemlich schwer löslich in Eisessig und wurde daher aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirt. Sie fällt aus diesem Lösungsmittel in Form schöner weisser Nadeln aus, welche den constanten Schmelzpunkt 102—104° besitzen. Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

I. 0·2579 *g* vacuumtrocken gaben 0·3067 *g* Kohlensäure und 0·0702 *g* Wasser.

II. 0·2631 *g* vacuumtrocken gaben 0·3080 *g* Kohlensäure und 0·0761 *g* Wasser.

III. 0·5313 *g* vacuumtrocken gaben 0·6645 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | | Berechnet für $C_6Br_3(OC_2H_5)_3$ |
|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | |
| C | 32·43 | 31·92 | | 32·25 |
| H | 3·02 | 3·21 | — | 3·36 |
| Br | — | — | 53·20 | 53·61 |

Genau so wie beim Tribromdiäthylphloroglucin hat sich auch hier gezeigt, dass die Substanz gegen Kali absolut widerstandsfähig ist. Mit der zehnfachen Menge alkoholischen Kalis am Wasserbad fünf Stunden erhitzt, war fast keine Bromreaction zu constatiren, und die ausgeschiedene Substanz zeigte wie früher den Schmelzpunkt 102—104°.

Eine theoretisch sehr interessante Umwandlung erleidet das Tribromtriäthylphloroglucin bei der Einwirkung von alkoholischem Kali im Rohr bei 140°, aber ohne dass sich Bromwasserstoff abspaltet. Ein Theil des Rohrinhaltes ist nämlich dann in Kali löslich, und aus dieser Lösung lässt sich mit

Kohlensäure ein Körper ausfällen, der ganz die Eigenschaften des Tribromdiäthylphlorogiucins besitzt, bei 63—65° schmilzt und bei der Analyse folgende Zahlen geliefert hat:

0·2432 *g* vacuumtrocken gaben 0·2543 *g* Kohlensäure und 0·0576 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6Br_3(OH)(OC_2H_5)_2$ |
|---|---|---|
| C | 28·51 | 28·68 |
| H | 2·63 | 2·62 |

Es hat also hier eine Verseifung eines Äthoxyls stattgefunden, und es ist immerhin sehr bemerkenswerth, dass gerade das Hydroxyl, welches sich bei der Esterification entschieden wie ein Phenolhydroxyl verhält, indem es sich nur mit Kali und Jodalkyl und nicht mit Alkohol und Säure ätherificiren lässt, in Bezug auf die Verseifung wieder wie ein Säurehydroxyl reagirt.

Wie man sieht, verhalten sich die bromirten echten Äther des Phloroglucins ganz anders als das Phloroglucin selbst, und es erscheint daher der Schluss nicht sehr gewagt, dass diese Reaction überhaupt nur dem secundären Phloroglucin zukommt. Wir wollen nun zum Schlusse noch einige Worte über das Phloroglucid sagen.

## Phloroglucid.

Wie bereits erwähnt, ist uns bei der Darstellung des Diäthylphloroglucins die geringe Ausbeute aufgefallen, und wir glaubten, dass noch sehr viel unangegriffenes Phloroglucin in der Lauge enthalten sein müsse. Die in der Lauge vorhandene Substanz erwies sich aber als ein Körper, der bis jetzt immer nur bei solchen Gelegenheiten auftrat, wo ihn die betreffenden Forscher gar nicht erwartet haben. Es ist dies das Phloroglucid, wie folgende Analysen zeigen:

0·4948 *g* lufttrockener Substanz verloren bei 100° 0·0653 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{12}H_{10}O_5+2H_2O$ |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 13·19 | 13·34 |

0·2066 $g$ bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4638 $g$ Kohlensäure und 0·0834 $g$ Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{12}H_{10}O_5$ |
|---|---|---|
| C .......... | 61·22 | 61·53 |
| H .......... | 4·48 | 4·27 |

Wir haben weiterhin gefunden, dass Phloroglucin beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbad fast quantitativ in Phloroglucid übergeht.

Einer gütigen privaten Mittheilung verdanken wir die Thatsache, dass auch Prof. Benedikt bei derselben Reaction Phloroglucid erhalten hat.

Durch diese bequeme Methode ist das Studium dieses nicht uninteressanten Körpers bedeutend erleichtert worden, und wir wollen uns in der Folge damit befassen. Diese Untersuchung dürfte sich ziemlich schwierig gestalten, und wir hoffen daher, dass uns dieses Arbeitsgebiet für einige Zeit überlassen werde.

# Über das Wesen des Färbeprocesses

von

G. v. Georgievics.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staats-Gewerbeschule in Bielitz.

In früheren Abhandlungen[1] ist gezeigt worden, dass die bisher zu Gunsten einer chemischen Auffassung des Färbeprocesses angeführten Gründe hinfällig sind und dass auch die von O. Witt citirten und discutirten Thatsachen keineswegs dazu berechtigen, die substantiven Färbungen als »feste Lösungen« aufzufassen.

In der letzten Abhandlung über diesen Gegenstand habe ich aber die Frage, ob nicht doch vielleicht eine Analogie zwischen Färbungen und Lösungen bestehe, offen gelassen und zugleich die Untersuchung einer »reversiblen« Färbung angekündigt, da offenbar zuerst solche einfache Fälle, welche noch am ehesten Lösungserscheinungen sein könnten, untersucht werden müssen.

Von allen Färbungen auf Wolle und Baumwolle ist keine einzige vollkommen reversibel, d. h. es lässt sich keine derselben mit Wasser vollkommen abkochen. Und auch unter den Seidenfärbungen war es nicht leicht, eine solche zu finden. Als vollkommen reversible Färbungen können die Indigcarminfärbungen der Seide[2] gelten und wurde daher dieser Fall einer näheren Untersuchung unterzogen.

---

[1] Georgievics, Mittheilungen des Technologischen Gewerbemuseums in Wien, Neue Folge, IV. Jahrg. (1894), S. 205—220 und S. 349—361.

[2] Beim Abkochen ganz dunkler Färbungen bleibt nur eine minimale, nicht bestimmbare, grünliche Färbung auf der Seide zurück; lichte Färbungen können vollkommen abgekocht werden.

Es handelte sich also um das Studium der Vertheilung des genannten Farbstoffes, respective der Farbstoffsäure zwischen Seide und Farbbad, unter den verschiedensten Mengenverhältnissen. Gewählt wurde die Kochtemperatur, weil bei dieser am schnellsten Gleichgewicht eintritt.

Als Material diente feinster Indigcarmin[1] des Handels und ein ausserordentlich feines, vollkommen reines Seidengewebe.[2] Durch mehrere Vorversuche wurde constatirt, dass gleiche Gewichtsmengen desselben, unter sonst gleichen Umständen gefärbt, auch wirklich die gleiche Quantität Farbstoff aufnehmen. Zugleich wurde hiebei auch gefunden, dass nach circa einstündigem Färben bei Anwendung verschiedener Concentrationen Gleichgewicht eingetreten war.

Weiters musste ermittelt werden, mit welcher Genauigkeit die Menge des Farbstoffes mit Hilfe des Wolff'schen Colorimeters bestimmt werden kann.

Diese Methode ist für Lösungen, welche mehr als 0·03 *g* Indigodisulfosäure in 100 $cm^3$ enthalten, nicht mehr gut anwendbar; hingegen liefert sie bei sehr stark verdünnten Lösungen ausgezeichnete Resultate, z. B.: Eine Lösung, die 0·001 *g* Indigodisulfosäure in 100 $cm^3$ enthielt, ergab bei der colorimetrischen Bestimmung einen Gehalt von 0·00099 *g* Farbstoff, wobei unter den Vorsichtsmassregeln gearbeitet wurde, welche ich in einer früheren Abhandlung[3] angegeben habe.

Die Wahl einer reversiblen, d. h. mit Wasser abkochbaren Färbung gestattete sowohl die von der Seide aufgenommene, wie auch die nach dem Versuch im Farbbad restirende Farbstoffmenge direct zu bestimmen. Der colorimetrische Vergleich aliquoter Theile des Farbbades und der Farblösung, welche durch Abkochen der gefärbten Seide mit Wasser erhalten worden war, bot ausserdem eine willkommene und sehr scharfe Controle der Richtigkeit der Zahlen, welche die directen Bestimmungen ergeben hatten, z. B:

[1] Sein Farbstoffgehalt wurde durch Titriren mit Kaliumpermanganat bestimmt.

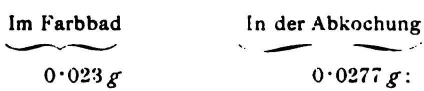
[2] Lose Seide erwies sich nicht so geeignet für diesen Zweck.

[3] Mittheilungen des Technologischen Gewerbemuseums in Wien, Neue Folge, IV. Jahrg. (1894), S. 165.

Direct gefundene Farbstoffmengen:



| Im Farbbad | In der Abkochung |
|---|---|
| 0·023 $g$ | 0·0277 $g$: |



aus der letzteren Zahl und dem Verhältniss der Farbstärke der zwei Lösungen ergab sich die Menge des Farbstoffes im Farbbad zu 0·0235 $g$.

Die colorimetrische Methode ist daher für den vorliegenden Zweck ganz ausgezeichnet geeignet und durch keine andere ersetzbar. Die indirecte Bestimmung des aufgenommenen Farbstoffes ist in diesem Fall nicht zulässig, weil nach dem Versuch die Gesammtmenge des angewandten Farbstoffes immer kleiner ist, als vor demselben. Indigcarminlösungen verringern nämlich ihren Farbstoffgehalt schon in wenigen Stunden:

So zeigte z. B. eine Lösung von 0·00458 $g$ Indigodisulfosäur in 400 $cm^3$ Wasser nach 48ʰ (Zimmertemperatur) nur mehr einen Farbstoffgehalt von 0·00375 $g$; nach weiteren 24ʰ war derselbe auf 0·003 $g$ gesunken.

Sogar im Dunkeln aufbewahrte Lösungen verändern verhältnissmässig rasch ihren Gehalt; am stärksten verändern sich aber verdünnte Indigcarminlösungen, welche höheren Temperaturen ausgesetzt werden, wie dies ja beim Färben geschieht.

Die weiter unten als »Theilungscoëfficient« $\frac{C_s}{C_w}$ angeführten Zahlen sind daher aus drei verschiedenen Bestimmungen berechnet worden. Um eine völlige Garantie für die Richtigkeit der Resultate zu haben, wurde überdies jeder Färbeversuch mindestens zweimal, meist drei bis viermal angestellt. Hiebei wurden nur gut untereinander stimmende Versuche gelten gelassen. Wie weit die Übereinstimmung der bei zwei Versuchen (unter ganz gleichen Umständen angestellt) erhaltenen Zahlen erreicht werden konnte, möge aus folgendem Beispiel ersehen werden:

| | Im Farbbad geblieben | Aufgenommen |
|---|---|---|
| *a)* .......... | 0·0293 $g$ Farbstoff | 0·0197 $g$ Farbstoff |
| *b)* .......... | 0·0300 » | 0·0200 » |

In manchen Fällen[1] waren sowohl Farbbad, wie die Abkochung des von der Seide aufgenommenen Farbstoffs grünlich gefärbt und konnten nicht ohneweiters mit der als Type dienenden Indigcarminlösung verglichen werden; die letztere musste dann durch Zugabe einer sehr geringen Menge von Naphtolgelb *S* auf denselben Farbenton eingestellt werden.

Das Färben geschah in einem Glaskolben am Rückflusskühler, $1^h$ bei 100° C. unter Zusatz von Schwefelsäure. Nach vollendetem Versuch wurde die Seide sofort (quantitativ) aus dem Bade herausgenommen und ausgespült, eine Concentration des Farbbades durch Verdampfen von Wasser durch sofortiges Abkühlen verhindert.

Die colorimetrischen Bestimmungen wurden sofort vorgenommen, weil sich, wie schon oben gesagt wurde, der Farbstoffgehalt der Lösungen sehr bald verringert.

Der erwähnte Zusatz von Schwefelsäure zum Farbbad machte zwar das Studium dieses Färbevorganges complicirter, allein ohne Säure geht das Färben mit Indigcarmin nur unvollkommen von statten und fängt überhaupt erst bei einer gewissen Concentration des Farbbades an.

Die Menge der zugesetzten Schwefelsäure wurde absichtlich etwas gross gewählt, weil sonst beim Spülen der Seide nach dem Versuch nicht nur die anhaftende Farbflotte, sondern auch ein — allerdings geringer — Theil des aufgenommenen Farbstoffes weggewaschen würde.

Da bei dem in Rede stehenden Färbeprocess vier Factoren, nämlich: Seide (*a*), Farbstoff (*b*), Schwefelsäure (*c*) und Farbflotte (*d*)[2] ins Spiel kommen, so mussten, um alle Variationen zu erschöpfen, die folgenden sieben Versuchsreihen gemacht werden:

1. *a* variirt; *b*, *c* und *d* constant.
2. *b* » *a*, *c* » *d* »
3. *c* » *a*, *b* » *d* »
4. *d* » *a*, *b* » *c* »

[1] Dieselben sind in der Tabelle mit einem Sternchen bezeichnet.

[2] Unter diesem Ausdrucke ist die Gesammtmenge der angewandten Flüssigkeit, d. i. Wasser, Schwefelsäure und das Wasser der Farblösung zu verstehen.

5. *a/b* und *c/d* constant.
6. *a/c* » *b/d* »
7. *a/d* » *b/c* »

In der nachstehenden Tabelle ist $C_s$ die Farbstoffmenge in 100 *g* Seide; $C_w$ die Menge des Farbstoffes in 100 $cm^3$ der Farbflotte nach dem Versuche. $\frac{C_s}{C_w}$ ist daher der Theilungscoëfficient.

| Nummer des Versuches | Seide *g* | Farbstoff *g* | Schwefelsäure *g* | Flotte $cm^3$ | $C_w$ *g* | $C_s$ *g* | $\frac{C_s}{C_w}$ | $\frac{\sqrt{C_w}}{C_s}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | **I. Versuchsreihe** | | | | |
| 1 | 1 | 0·0515 | 0·5 | 400 | 0·00771 | 1·463 | 190 | 0·06 |
| 2 | 2 | » | » | » | 0·0055 | 1·39 | 252 | 0·053 |
| 3 | 3 | » | » | » | 0·00357 | 1·132 | 317 | 0·053 |
| 4 | 4 | » | » | » | 0·00266 | 0·961 | 360 | 0 054 |
| | | | | **II. Versuchsreihe** | | | | |
| 5 | 1 | 0·0129 | 0·5 | 400 | 0·00132 | 0·61 | 468 | 0·059 |
| 6 | 1 | 0·0515 | » | » | 0·00771 | 1·463 | 190 | 0·06 |
| 7 | 1 | 0·129 | » | » | 0·025 | 1·8 | 65 | 0·08 |
| 8 | 1 | 0·322 | » | » | 0·07 | 2·3 | 31 | 0·11 |
| | | | | **III. Versuchsreihe** | | | | |
| 9* | 1 | 0·0129 | 0·01 | 200 | 0·00228 | 0·738 | 324 | 0·065 |
| 10 | 1 | » | 0·25 | » | 0·00198 | 0·864 | 437 | 0·051 |
| 11 | 1 | » | 0·5 | » | 0 00218 | 0·775 | 356 | 0·06 |
| 12 | 1 | » | 0·8 | » | 0·002622 | 0·698 | 267 | 0·073 |
| | | | | **IV. Versuchsreihe** | | | | |
| 13 | 1 | 0·0515 | 0·5 | 200 | 0·0148 | 1·99 | 134 | 0·061 |
| 14 | 1 | » | » | 400 | 0·00771 | 1·463 | 190 | 0·06 |
| 15 | 1 | » | » | 800 | 0·00437 | 1·35 | 309 | 0·049 |

| Nummer des Versuches | Seide $g$ | Farbstoff $g$ | Schwefelsäure $g$ | Flotte $cm^3$ | $C_w$ $g$ | $C_s$ $g$ | $\frac{C_s}{C_w}$ | $\frac{\sqrt{C_w}}{C_s}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **V. Versuchsreihe** | | | | | | | | |
| 16 | 1 | 0·0129 | 0·125 | 100 | 0·00297 | 0·895 | 301 | 0·06 |
| 17 | 1 | » | 0·25 | 200 | 0·00198 | 0·864 | 437 | 0·051 |
| 18 | 1 | » | 0·37 | 300 | 0 0015 | 0·697 | 464 | 0·056 |
| 19 | 1 | » | 0·5 | 400 | 0·00132 | 0·61 | 463 | 0·059 |
| 20 | 1 | » | 0·65 | 500 | 0·001324 | 0·65 | 490 | 0·056 |
| 21 | 1 | » | 1·0 | 800 | 0·000855 | 0·51 | 596 | 0·057 |
| **VI. Versuchsreihe** | | | | | | | | |
| 22 | 1/2 | 0·0515 | 0·25 | 400 | 0·01088 | 1·73 | 160 | 0·06 |
| 23 | 1 | 0·0515 | 0·5 | 400 | 0·00771 | 1·463 | 190 | 0 06 |
| 24 | 2 | 0·0515 | 1·0 | 400 | 0 0058 | 1·41 | 243 | 0·053 |
| **VII. Versuchsreihe** | | | | | | | | |
| 25 | 1 | 0·0515 | 0·5 | 200 | 0·0148 | 1·99 | 134 | 0·061 |
| 26 | 2 | 0·0515 | 0·5 | 400 | 0·0055 | 1·39 | 252 | 0·053 |

Aus dieser Zusammenstellung ist zunächst ersichtlich, dass die Menge des aufgenommenen Farbstoffs von der Menge der dem Farbbade zugesetzten Schwefelsäure abhängig ist. Gewöhnlich wird angenommen, dass der Schwefelsäure bei diesem und allen ähnlichen Färbeprocessen nur die Aufgabe zufällt, aus dem zum Färben angewandten Alkalisalz des Farbstoffes die Farbsäure frei zu machen. Betrachtet man aber die Resultate der III. Versuchsreihe, so sieht man, dass die Schwefelsäure wohl auch noch eine andere Wirkung haben muss.

Für die dort angewandte Farbstoffmenge würden 0·003 *g* Schwefelsäure genügen, um die Indigodisulfosäure in Freiheit zu setzen.

Bei dem ersten Versuch der genannten Reihe ist circa die dreifache Menge von Schwefelsäure, also ein verhältnissmässig bedeutender Überschuss verwendet worden. Und trotzdem wird bei noch viel grösserer Menge von Schwefelsäure im Farbbad noch mehr Farbstoff aufgenommen, wie ein Vergleich der Versuche 9 und 10 zeigt.

Es beruht dies darauf, dass die Farbstoffsäure in schwefelsäurehältigem Wasser viel weniger löslich, als in reinem Wasser ist. Die Schwefelsäure wirkt hier gerade so, wie das Kochsalz beim Färben der Baumwolle mit Congoroth und ähnlichen Farbstoffen.

Von der Richtigkeit des Gesagten kann man sich leicht überzeugen, wenn man eine mit Indigcarmin gefärbte Seide einmal mit reinem Wasser, dann mit solchem behandelt, welches verschiedene Mengen von Schwefelsäure enthält: Je mehr das Wasser Schwefelsäure enthält, desto weniger Farbstoff wird von der Seide abgezogen.

Wie die Versuche 11 und 12 zeigen, nimmt aber die aufgenommene Menge von Farbstoff bei vermehrter Quantität der zugesetzten Schwefelsäure wieder ab, was nach dem oben Gesagten eigentlich nicht zu erwarten wäre. Dieser Widerspruch ist aber nur ein scheinbarer. Specielle Versuche haben nämlich ergeben, dass bei einer gewissen Concentration der Schwefelsäure im Farbbade ein kleiner Theil derselben von der Seide aufgenommen wird. Je grösser nun die Menge der aufgenommenen Schwefelsäure ist, desto mehr verhindert sie offenbar die Aufnahme der Farbsäure von der Seide.

Die Thatsache, dass eine bis zu einem gewissen Grade gehende Vermehrung der Schwefelsäure im Farbbad eine bedeutendere Farbstoffaufnahme zur Folge hat, ist aber auch in anderer Beziehung von Wichtigkeit. Sie widerspricht nämlich direct der Annahme, dass bei diesem Färbeprocesse eine chemische Vereinigung der Farbstoffsäure mit der Substanz der Seide stattgefunden habe.

Schon bei dem Versuch 9 ist ein verhältnissmässig grosser Überschuss von Schwefelsäure angewendet worden. Da nun die Schwefelsäure jedenfalls eine ungleich stärkere Säure als die Indigodisulfosäure ist, so müsste ein Überschuss derselben der eventuellen Bildung einer salzartigen Verbindung der Seidensubstanz mit der Farbstoffsäure nicht günstig sein. Eine so starke Vermehrung der Schwefelsäure wie dies beim Versuch 10 geschehen ist, müsste eine weitere Bildung des »indigodisulfosauren Fibroïns« vollkommen verhindern: es müsste also bei diesem Versuche eher weniger als mehr Farbstoff, im Vergleiche mit dem Versuch 9, aufgenommen werden. Wie schon oben gesagt wurde, findet aber gerade das Gegentheil statt.

Diese Thatsache ist meiner Ansicht nach der zwingendste Beweis gegen die Berechtigung der sogenannten chemischen Theorie des Färbens.

Das oben Gesagte kann ohne Weiteres verallgemeinert werden. Sämmtliche sogenannte Säurefarbstoffe, die alle in saurem Bad gefärbt werden, verhalten sich dem Indigcarmin vollkommen analog: sie »ziehen« besser, d. h. sie werden in grösserer Quantität von den animalischen Fasern aufgenommen, wenn das Farbbad mehr Säure enthält. Die Woll- und Seidenfärbungen dieser Farbstoffe sind daher keine chemischen Verbindungen.

---

Nachdem die Rolle, welche die Schwefelsäure beim Färben spielt, klargelegt worden ist, kann nunmehr zur weiteren Discussion der in obiger Tabelle zusammengestellten Versuchsresultate geschritten werden.

Da der Hauptzweck der vorliegenden Untersuchung die Erforschung der Gesetzmässigkeiten, welche der Vertheilung eines Farbstoffs zwischen Faser und Farbbad zugrunde liegen, war, so müssen wir zunächst den Factor $\frac{C_F}{C_B}$, den »Theilungscoëfficienten«, einer näheren Betrachtung unterziehen.

Es zeigt sich, dass der Theilungscoëfficient mit der Concentration des Farbbades regelmässig fällt, dass also von einer Constanz desselben, im Sinne des Henry'schen Gesetzes

nicht die Rede sein kann. Das heisst mit anderen Worten: Es wird aus verdünnten Indigcarminlösungen relativ mehr Farbstoff, als aus concentrirten aufgenommen.

Der Werth $\frac{\sqrt{C_w}}{C_s}$ hingegen zeigt bei den unter einander vergleichbaren Versuchen, das ist bei jenen, welche eine gleiche procentische Menge von Schwefelsäure (und nicht zu viel Farbstoff) in den Farbbädern enthielten eine ganz befriedigende Constanz:

| | $\frac{\sqrt{C_w}}{C_s}$ |
|---|---|
| Versuch Nr. 2 | 0·053 |
| » » 3 | 0·053 |
| » » 4 | 0·054 |
| » » 10 | 0·051 |
| » » 17 | 0·051 |
| » » 18 | 0·056 |
| etc. etc. | |

Daraus folgt, dass das Henry'sche Gesetz in der von van't Hoff[1] und Nernst[2] eingeführten Erweiterung desselben für lichte Färbungen der Seide mit Indigodisulfosäure volle Geltung besitzt. Wir können im Sinne der genannten Forscher aus der gefundenen Gesetzmässigkeit: » $\frac{\sqrt{C_w}}{C_s} = \text{constant}$ « den Schluss ziehen, dass der von der Seide aufgenommene Farbstoff eine andere Molecularconstitution, als in wässeriger (respective schwefelsaurer) Lösung besitzen muss; die Seide nimmt einfachere Farbstoffmoleküle auf, während dem im Farbbad enthaltenen Farbstoff zum grössten Theil die doppelte Moleculargrösse zukommen muss.

Mit steigender Concentration nimmt der Werth $\frac{\sqrt{C_w}}{C_s}$ zu (siehe die Versuche Nr. 6, 7, 8 etc.), was darauf hindeutet, dass in diesem Falle noch complexere Farbstoffmoleküle im Farbbad enthalten sind.

---

[1] Zeitschrift für physik. Chemie, V, S. 337.

[2] Ibid. VIII, 110—139. Siehe auch: Küster, ibid. XIII, S. 453.

Alle substantiv färbenden Farbstoffe verhalten sich nun dem Indigcarmin insofern ganz analog, als auch sie aus verdünnten Lösungen in relativ grösserer Menge, als aus concentrirten aufgenommen werden. Die Färbungen von Cyanin *B* (Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning) auf Wolle (unter Zusatz von Glaubersalz und Schwefelsäure) und von Benzazurin *G* (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.) auf Baumwolle (unter Zusatz von Kochsalz) zeigten thatsächlich bei näherer Untersuchung, dass auch hier der Werth $\frac{C \text{ Faser}}{C \text{ Flotte}}$ mit zunehmender Concentration allmälig fällt. Leider sind meine diesbezüglichen sehr zahlreichen Versuche theilweise mit einem Fehler behaftet, so dass von weiteren Schlussfolgerungen aus denselben abgesehen werden muss.

Soweit meine bisherigen Erfahrungen reichen, ist der Theilungscoëfficient bei den sogenannten basischen Farbstoffen weitaus am grössten, bei den Salzfarben (Benzidinfarbstoffe etc.) am kleinsten; die Säurefarbstoffe nehmen diesbezüglich eine mittlere Stellung ein.

Das allmälige Steigen des Werthes $\frac{C \text{ Faser}}{C \text{ Flotte}}$ mit abnehmender Concentration lässt schliessen, dass bei substantiven Färbungen die Fasern einfachere Farbstoffmoleküle aufnehmen, was mit der diesen Färbungen gemeinschaftlichen Eigenthümlichkeit, in der Hitze besser von statten zu gehen als in der Kälte, sehr gut in Einklang steht. Die Hitze bewirkt eben den Zerfall complexerer Farbstoffmoleküle in einfachere, welch letztere dann von den Fasern aufgenommen werden. Die Verschiedenheit des Werthes $\frac{C \text{ Faser}}{C \text{ Flotte}}$ deutet ferner darauf hin, dass die verschiedenen Farbstoffe von den Fasern mit ungleicher Moleculargrösse aufgenommen werden. Sollte sich, was sehr wahrscheinlich ist, bei weiterer Forschung ergeben, dass der Theilungscoëfficient für ein und denselben Farbstoff auch von der Natur der gefärbten Faser abhängig ist, so müsste daraus der Schluss gezogen werden, dass er in jeder dieser Fasern eine andere Molecularconstitution besitzt.

Dies würde in einfachster Weise die verschieden grosse Echtheit der Färbungen eines und desselben Farbstoffs auf verschiedenen Fasern — eine bisher völlig räthselhafte Erscheinung — erklären.

Mit dem Werthe » $\frac{\sqrt{C_w}}{C_s}$ = constant« ist zum ersten Male ein mathematischer Ausdruck für die Gesetzmässigkeit, welche einer Färbung (Indigodisulfosäure auf Seide) zu Grunde liegt, gefunden und mit demselben wohl der erste Stein zum Aufbau einer »Theorie des Färbens« gelegt worden.

Das was man bisher mit diesem Ausdruck bezeichnet hat, war nur das Resultat einer Reihe von Beobachtungen, die in willkürlicher Weise interpretirt werden konnten.

Als letzte Consequenz der vorliegenden Untersuchung ergibt sich, dass der Werth » $\frac{\sqrt[x]{C\ \text{Flotte}}}{C\ \text{Faser}}$ = constant« für die meisten, wenn nicht für alle substantiven Färbungen wenigstens annähernd Geltung haben dürfte, wobei der Werth von $x$ als Maass der Affinität eines Farbstoffes zur Faser erscheint.

Die Entscheidung darüber, in wie weit das obige Gesetz Giltigkeit hat, bleibt natürlich den künftigen Untersuchungen in dieser Richtung vorbehalten. Bei diesen müsste aber, hauptsächlich bei den Untersuchungen nicht vollkommen reversibler Färbungen, bei welchen die Farbstoffaufnahme nur aus der Differenz bestimmt werden kann, besonders auf den Umstand Rücksicht genommen werden, dass die Lösungen mancher Farbstoffe in sehr kurzer Zeit ihren Gehalt verändern.

Die Untersuchung der Eosinfärbungen der Seide von G. C. Schmidt,[1] welche ohne Beachtung der grossen Veränderlichkeit von Eosinlösungen vorgenommen wurde, ist daher nicht einwandfrei. Auch müssen solche Färbungen in saurem Bade geschehen — was bei den genannten Versuchen nicht der Fall war — weil das Eosin nicht als Salz, sondern in freier Form von der Faser aufgenommen wird.

Auch die anderen diesbezüglichen Versuche Schmidt's erscheinen mir nicht correct angestellt worden zu sein. Die

[1] Zeitschr. f. physik. Ch., XV, S. 60.

Wahl der Pikrinsäure zum Färben der Cellulose ist nicht glücklich, weil diese Farbstoffsäure, wie überhaupt alle Säurefarbstoffe, so gut wie gar keine Affinität zur Cellulose hat. Bei dem Färben der Seide mit Malachitgrün endlich ist weder auf den Chlorzinkgehalt dieses Farbstoffes, noch auf den Umstand Rücksicht genommen worden, dass die sogenannten basischen Farbstoffe ein Adhäsionsvermögen für Glas und dergleichen indifferente Substanzen besitzen[1] und in Folge dessen der Farbstoffgehalt ihrer wässerigen Lösungen mit der Zeit abnimmt. Will man daher die Aufnahme eines solchen Farbstoffs durch einen Faserstoff quantitativ bestimmen, so hat man folgendermassen zu verfahren: Eine Lösung des betreffenden Farbstoffs wird in zwei Theile getheilt; in den einen legt man die zu färbende Faser ein, der zweite Theil wird in ein gleichgeartetes Gefäss gebracht. Nach vollendetem Färben (das ist nachdem Gleichgewicht eingetreten ist) werden aliquote Theile der zwei Farblösungen colorimetrisch mit einander verglichen. Die Differenz ihres Farbstoffgehaltes entspricht der von der Faser aufgenommenen Farbstoffmenge.

Zum Schlusse sei noch darauf hingewiesen, dass die oben besprochenen Gesetzmässigkeiten gegen die Annahme einer chemischen Bindung zwischen Seidensubstanz und Indigodisulfosäure sprechen; denn das Eintreten derselben ist an die Bedingung geknüpft, dass der Farbstoff in Faser und Flotte in dem gleichen chemischen Zustand enthalten sein muss. Diese Gesetzmässigkeiten lassen aber eine Analogie zwischen substantiven Färbungen und Lösungen deutlich erkennen. Der »Vertheilungssatz« hat für helle Färbungen der Seide mit Indigodisulfosäure ebenso Giltigkeit, wie für verdünnte Lösungen. Die von O. N. Witt aufgestellte Hypothese, dass Färbungen »feste Lösungen« seien, erhält mithin eine experimentelle Stütze. Dessenungeachtet muss ich mich gegen eine Identificirung der Begriffe »Färbung« und »Lösung« aussprechen.

Das Zustandekommen und Verhalten der Färbungen ist verschieden von dem der Lösungen. Die meisten Färbungen

[1] Mitth. d. techn. Gew.-Mus. in Wien. Neue Folge, IV. Jahrg. (1894), S. 210.

gehen nur bei Kochhitze gut von statten; Schafwolle nimmt die meisten Farbstoffe bei gewöhnlicher Temperatur so gut wie gar nicht auf. Und trotzdem werden die Färbungen von heissem Wasser leichter als von kaltem abgezogen!

In einer demnächst erscheinenden Abhandlung wird ferner gezeigt werden, dass auch der Einfluss, den die Structur der Gespinstfasern auf die Farbstoffaufnahme hat, gegen die Annahme spricht, dass Färbungen feste Lösungen seien.

Solange noch solche Unterschiede zwischen Färbungen und Lösungen bestehen, müssen wir bei der Auffassung des Färbeprocesses als einer Oberflächenwirkung, für welche am besten der von du Bois-Reymond herrührende Ausdruck »Adsorption«[1] geeignet ist, beharren.

---

[1] Unter Absorption versteht man die Lösung von Gasen durch Flüssigkeiten; die Vorgänge spielen sich hier zwischen den Molekülen des Lösungsmittels ab. Bei der Aufnahme von Gasen durch feste Körper, ein Vorgang, den du Bois-Reymond Adsorption nannte, werden die Gase von den freien Körperoberflächen des festen Körpers angezogen.

---

# SITZUNGSBERICHTE

DER

# KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

## MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIII. BAND. X. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

## XXVI. SITZUNG VOM 6. DECEMBER 1894.

Der Vorsitzende, Herr Vicepräsident Prof. E. Suess, gedenkt des Verlustes, welchen die kaiserliche Akademie und speciell diese Classe durch das am 30. November l. J. erfolgte Ableben ihres wirklichen Mitgliedes Sr. Excellenz des Herrn geheimen Rathes Dr. Cajetan Freiherrn von Felder in Wien erlitten hat.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide über diesen Verlust durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Das c. M. Herr Prof. G. Goldschmiedt übersendet zwei Arbeiten aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag:

1. »Bildung von Propyltartronsäuren aus den Dibutyryldicyaniden«, von Prof. Karl Brunner.
2. »Über das Verhalten der Kalksalze einiger aromatischer Äthersäuren bei der trockenen Destillation«, von stud. phil. Eduard Hübner.

Herr Gejza v. Bukowski in Wien übersendet eine vorläufige Notiz über den zweiten abschliessenden Theil seiner Arbeit: »Die levantinische Molluskenfauna der Insel Rhodus«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit: »Über den Phenyläther des Glycolaldehyds«, von Dr. C. Pomeranz.

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Foreau de Courmelles, V. De la vaginite et de son traitement. Paris, 1888; 8°. — Le magnétisme devant la loi. Paris, 1890; 8°. — Précis d'électricité médicale. Technique opératoire des applications médicales. Paris, 1892; 8°. — Revue illustrée de politechnique médicale et chirurgicale. Paris, No. 7, 1892; No. 3, 4, 6, 9, 1893; 8°.

# Über das Verhalten der Kalksalze einiger aromatischer Äthersäuren bei der trockenen Destillation

von

stud. phil. **Eduard Hübner.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

Im weiteren Verfolge einer älteren Beobachtung von Goldschmiedt und Herzig,[1] wonach bei der trockenen Destillation des anissauren Kalkes als Hauptreactionsproduct im Destillate Anissäuremethylester, neben Anisol und Phenol, gefunden wurde, sind auf Veranlassung Goldschmiedt's die Kalksalze mehrerer aromatischer Äthersäuren in der gleichen Richtung untersucht worden.

H. Meyer[2] destillirte das Kalksalz der Dimethyl-α-Resorcylsäure; er beobachtete die Bildung von Dimethylresorcin, konnte jedoch den, dem Anissäuremethylester entsprechenden, Methylester der Dimethyl-α-Resorcylsäure nicht nachweisen.

W. Heinisch[3] untersuchte das Kalksalz der Veratrumsäure und der Diäthylprotocatechusäure und constatirte, dass in beiden Fällen als Hauptproduct der Ester der entsprechenden Äthersäure (Veratrumsäuremethyl-, respective Diäthylprotocatechusäureäthylester) entstanden war.

---

[1] Monatshefte für Chemie, 3, 126.

[2] Ebenda, 8, 435.

[3] Ebenda, 14, 455 und 15, 235.

Ebenso wies H. Arnstein[1] die Bildung von Trimethylgallussäuremethylester bei der Destillation von trimethylgallussaurem Kalk nach.

Fasst man diese, bisher in Bezug auf die in Rede stehende Reaction studirten Säuren, mit Berücksichtigung der relativen Stellung der Alkyloxyl- zur Carboxylgruppe ins Auge, so ergibt sich, dass in allen jenen Fällen, in welchen eine Alkyloxylgruppe in der para-Beziehung zum Carboxyl steht (Anissäure, Veratrumsäure, Diäthylprotocatechusäure, Trimethylgallussäure), Esterbildung erfolgte, während in dem Einen Falle, in welchem diese Gruppen in Metastellung zu einander waren (Dimethyl-α-Resorcylsäure), dieselbe nicht beobachtet werden konnte. Obwohl es selbstverständlich nicht gestattet war, auf Grund vereinzelter Thatsachen einen gesetzmässigen Einfluss der relativen Stellung der an der Reaction betheiligten Seitenketten erkennen zu wollen, so ergab sich doch daraus die Nothwendigkeit, das Beobachtungsmateriale zu vermehren, um einen immerhin nicht ganz unwahrscheinlichen Zusammenhang zu ermitteln, oder dessen Nichtbestehen zu constatiren.

Ich habe daher über Aufforderung des Herrn Prof. Dr. Goldschmiedt zunächst die Reaction an der *m*-Methoxybenzoësäure, da es den Anschein hatte, als ob die Metastellung für die Esterbildung ungünstig sei, dann, da über Äthersäuren in Orthostellung überhaupt noch keine Erfahrungen vorlagen, an der Methylsalicylsäure und β-Kresotinsäure studirt und auch die *o*-Oxynaphtoësäure vom Schmelzpunkte 187° in den Kreis der Beobachtung gezogen.

**Metamethoxybenzoësäure.**

Durch Behandlung von *m*-Oxybenzoësäure mit Jodmethyl und Kalihydrat wurde in üblicher Weise der *m*-Methoxybenzoësäuremethylester erhalten. Derselbe ist unzersetzt destillirbar; sein bisher nicht bekannter Siedepunkt liegt bei 236—238°. Durch Verseifung des Esters mit Kalkmilch gelangte ich direct zum Kalksalz der *m*-Methoxybenzoësäure.[2] Ein kleiner Theil

[1] Monatshefte für Chemie, 15, 295.

[2] Graebe und Schultze, Lieb. Ann., 142, 352.

des Kalksalzes wurde zersetzt und die ausgeschiedene Säure aus heissem Wasser bis zur Constanz des Schmelzpunktes umkrystallisirt. Dieser wurde in Übereinstimmung mit der Beobachtung von Oppenheim und Pfaff[1] bei 106—107° gefunden, während Graebe und Schultze ihn bei 95° angeben.

60 *g* des bei 140° getrockneten Kalksalzes wurden, wie bei den früheren Untersuchungen, aus einer ter-Meer'schen Retorte im Wasserstoffstrome trocken destillirt. Unter Auftreten von wenig weissen Dämpfen ging ein dickflüssiges, gelbes Öl (18 *g*) über, welches sich zum Schlusse der Destillation dunkel färbte.

Das Destillat wurde mit verdünnter Kalilauge und Äther geschüttelt, um die neutralen von den sauren Substanzen zu trennen. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung trat milchige Trübung ein; die Ausscheidung wurde mit Äther aufgenommen. Nach dem Abdestilliren des mit Chlorcalcium getrockneten Äthers blieb ein gelbes Öl zurück, welches von 178—184° als farbloses, dickflüssiges Öl überging und beim Erkalten zu einer weissen Krystallmasse (6 *g*) erstarrte, mit allen qualitativen Reactionen des Phenols.

Der ätherische Extract, welcher die neutralen Substanzen enthalten musste, lieferte ein rothgelbes, grün fluorescirendes Öl (etwa 11 *g*), welches von 150—240° farblos überdestillirte. Der Kölbchenrückstand bestand aus einer sehr geringen Menge dunkler Schmiere. Infolge des beständig steigenden Siedepunktes konnte man das Vorhandensein von zwei Substanzen (Anisol und *m*-Methoxybenzoësäuremethylester) voraussetzen.

Es wurde daher das Destillat (gegen 10 *g*) mit wässeriger Kalilauge am Rückflusskühler gekocht und der geringe unverseifbare Theil mit Äther extrahirt.

Die alkalische Lösung schied nach dem Ansäuern einen weissen, krystallinischen Niederschlag aus, welcher aus Wasser in farblosen, langen Nadeln (über 5 *g*) krystallisirte, keine Eisenchloridreaction gab und sich bei 106—107°, dem Schmelzpunkte der *m*-Methoxybenzoësäure, verflüssigte.

---

[1] B. Ber., 8, 887.

0·1845 *g* Substanz gaben bei der Verbrennung 0·4292 *g* Kohlensäure und 0·0886 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_4(OCH_3)COOH$ |
|---|---|---|
| C........ | 63·54 | 63·15 |
| H........ | 5·34 | 5·26 |

Die Analyse und die Eigenschaften der Substanz beweisen das Vorhandensein von *m*-Methoxybenzoësäure und somit auch, indirect, die Bildung von *m*-Methoxybenzoësäuremethylester, bei der Destillation des Kalksalzes.

Da Goldschmiedt und Herzig beobachtet hatten, dass *m*-oxybenzoësaurer Kalk bei der Destillation sich theilweise zu salicylsaurem Kalk umwandelt, so war es nothwendig zu untersuchen, ob dem hier entstandenen Ester nicht Methylsalicylsäuremethylester beigemengt war. Es wurde daher eine Probe der Säure mit rauchender Salzsäure im Rohre auf 150° erhitzt und das Reactionsproduct mit Äther extrahirt. Die wässerige Lösung des weissen Rückstandes gab keine Eisenchloridreaction.

Aus der ätherischen Lösung des unverseifbaren Antheiles wurde nach dem Trocknen mit Chlorcalcium ein gelbes Öl gewonnen, welches von 152—154° als farbloses, ätherisch riechendes Öl (über 2 *g*) destillirte (der Siedepunkt des Anisols liegt bei 154—155°).

Der Destillationsrückstand, ein gänzlich verkohlter, blasiger Kuchen, wurde mit Alkohol ausgekocht, welcher ihm nur wenig braune Schmiere entnahm. Diese zeigte den Phenolgeruch und gab die sonstigen Phenolreactionen. Der Rückstand wurde mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, filtrirt und das Filtrat mit Äther geschüttelt. Die ätherische Lösung enthielt eine kleine Menge einer festen, röthlichweissen Substanz, welche den Schmelzpunkt 196° zeigte. Aus Wasser umkrystallisirt, verflüssigte sie sich bei 199° und gab keine Eisenchloridreaction (Metaoxybenzoësäure schmilzt bei 200°). Wegen zu geringer Menge musste von einer Analyse abgesehen werden; die

Bildung zweibasiger Oxysäuren konnte demnach nicht festgestellt werden.

### Methylsalicylsäure.

Der Versuch, zum Methylsalicylsäuremethylester durch Erhitzen von Salicylsäure mit Jodmethyl und Kalihydrat zu gelangen, führte nicht zum Ziele; der auf diesem Wege entstehende Ester lieferte bei der Verseifung beinahe reine Salicylsäure. Es wurde demnach auch von mir die Erfahrung gemacht, welche inzwischen Herzig[1] mit Berufung auf eine ältere Beobachtung Fölsing's[2] in Erinnerung gebracht hat. Ich habe infolge dessen den Methylsalicylsäuremethylester nach dem Graebe'schen Verfahren aus Gaultheriaöl dargestellt, und diesen Ester direct mit Kalkmilch verseift, wodurch, ebenfalls nach Graebe, die nicht methylirte Salicylsäure als basisches Salz abgeschieden werden konnte, während methylsalicylsaurer Kalk in Lösung blieb und durch Eindampfen der filtrirten Flüssigkeit gewonnen wurde.

36 *g* bei 140° entwässertes Kalksalz wurden unter den gewöhnlichen Bedingungen der Destillation unterzogen. Unter Auftreten schwer condensirbarer weisser Dämpfe destillirte ein klares, farbloses Öl (15 *g*) über, welches sich späterhin gelb färbte. Es machte sich ein intensiver Geruch nach Phenol bemerkbar, und das Kühlrohr zeigte nach dem Erkalten eine grosse Menge prachtvoller, weisser Krystallnadeln.

In dem Destillate wurden, wie in dem früheren Falle, durch Schütteln mit verdünnter Kalilauge und Äther, die neutralen von den sauren Substanzen getrennt. Die mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung wurde filtrirt, der Äther abgedampft und das zurückbleibende gelbe Öl (etwa 10 *g*) destillirt. Dabei stieg das Thermometer continuirlich von 150—230°, wodurch auf das Vorhandensein des hochsiedenden Methylsalicylsäuremethylesters geschlossen werden konnte. Es wurde daher das Öl durch 2 Stunden mit alkoholischem Kalihydrat am Rückflusskühler gekocht, dann mit viel Wasser versetzt,

---

[1] B. Berichte, 27, 2119.

[2] Ebenda, 17, 486.

das abgeschiedene fast farblose Öl mit Äther aufgenommen und getrocknet.

Aus der alkalischen Lösung fiel nach dem Ansäuern eine weisse Krystallmasse (gegen 6 *g*), welche aus heissem Wasser umkrystallisirt, den Schmelzpunkt der Methylsalicylsäure (98°) zeigte und in welcher durch Eisenchlorid die Abwesenheit von Salicylsäure nachgewiesen werden konnte.

0·1622 *g* Substanz gaben 0·3732 *g* Kohlensäure und 0·0776 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_4(OCH_3)COOH$ |
|---|---|---|
| C ........ | 62·76 | 63·15 |
| H ........ | 5·31 | 5·26 |

Mithin ist auch durch die Analyse das Vorhandensein von Methylsalicylsäure und indirect die Bildung von Methylsalicylsäuremethylester bei der Destillation des Kalksalzes erwiesen.

Die ätherische Lösung des nicht Verseifbaren ergab etwa 3 *g* eines schwach gelbgefärbten, nach Anisol riechenden Öles, welches von 152—155° (Anisol 154—155°) farblos überging.

Es blieb nun noch jener Theil des Destillates zu untersuchen übrig, welcher durch Kalilauge gebunden worden war. Auf Zusatz von Salzsäure trübte sich die Flüssigkeit milchig und ihr ätherischer Extract liess ein gelblich gefärbtes Öl (gegen 5 *g*) zurück, das bei 179—180° farblos überging. Das Destillat erstarrte zu schönen, weissen Krystallnadeln, welche in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid eine violette Farbenreaction gaben und die sonstigen Eigenschaften des Phenols aufwiesen. Im Kölbchen blieb eine geringe Menge dunkelbraunes, schmieriges Öl zurück, welches nicht weiter berücksichtigt wurde.

Der Rückstand in der ter-Meer'schen Retorte, ein schwarzer, blasiger, stellenweise grau gefärbter Kuchen (16 *g*) wurde mit Alkohol ausgekocht, welcher ihm nur etwas schwarze Schmiere entnahm. Der kohlige Rückstand wurde mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, vom ungelösten Gyps filtrirt

und das saure Filtrat erschöpfend mit Äther extrahirt. Aus dem ätherischen Auszug gewann man eine weisse, krystallinische Masse, welche aus Wasser in schönen Nadeln krystallisirte. An ihrem Schmelzpunkt 152°, und durch die Eisenchloridreaction wurde sie als Salicylsäure erkannt.

---

Aus dem Vergleiche der Resultate der Destillationen von *m*-methoxybenzoësaurem und methylsalicylsaurem Kalk mit jenen, welche seinerzeit die Anissäure geliefert hatte, lässt sich demnach der Schluss ziehen, dass die Stellung der Methoxyl- zur Carboxylgruppe keinerlei Einfluss auf den Verlauf der Reaction ausübt. Die Bildung von Äthersäureestern erfolgt bei den drei isomeren Säuren in gleicher Weise und in ungefähr gleichen Quantitäten.

Die Ursache, wesshalb H. Meyer seinerzeit Esterbildung bei der Destillation von dimethyl-α-resorcylsaurem Kalk nicht beobachtet hat, kann also nicht der Metastellung der Seitenketten in dieser Säure zugeschrieben werden.

### β-Kresotinsäure (*o*-Homosalicylsäure).

Von dieser Säure ist Herrn Prof. Dr. Goldschmiedt von der Firma Dr. v. Heyden's Nachfolger eine grössere Quantität in liberaler Weise zur Verfügung gestellt worden, wofür auch hier der Dank ausgesprochen sei. Die Säure hatte den von Schall[1] beobachteten Schmelzpunkt 163—164°. Es kommt ihr bekanntlich die nachstehende Constitution ($COOH:OH:CH_3 =$ $= 1:2:3$) zu.

Kalksalz. Es wurde durch Kochen der wässerigen Säurelösung mit kohlensaurem Kalk dargestellt; das Salz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt nach dem Einengen in schönen Nadeln.

0·2960 *g* bei 100° getrocknete Substanz gaben 0·0490 *g* Calciumoxyd.

---

[1] B. Berichte 2, 821 und Ihle, Journ. f. p. Ch. 14, 456.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $[C_6H_3(OH)CH_3CO_2]_2Ca$ |
|---|---|---|
| Ca ....... | 11·82 | 11·69 |

Aus den Wasserbestimmungen geht hervor, dass das Salz mit 2 Molekülen Krystallwasser krystallisirt.

I. 0·4705 *g* lufttrockene Substanz verloren bei 100° an Gewicht 0 0473 *g*.

II. 0·4546 *g* lufttrockene Substanz verloren bei 100° an Gewicht 0·0455 *g*.

In 100 Theilen:

| | Gefunden I. | Gefunden II. | Berechnet für $[C_6H_3(OH)CH_3CO_2]_2Ca+2H_2O$ |
|---|---|---|---|
| $H_2O$ ...... | 10·05 | 10·00 | 9·52 |

Das Baryumsalz wurde auf gleiche Weise wie das Kalksalz dargestellt und ist in Wasser sehr leicht löslich. Es krystallisirt in büschelförmig aneinandergelagerten Nadeln.

0·3132 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·1662 *g* Baryumsulfat.

In 100 Theilen:

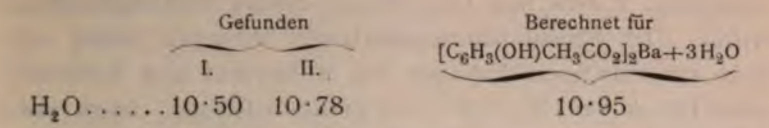
| | Gefunden | Berechnet für $[C_6H_3(OH)CH_3CO_2]_2Ba$ |
|---|---|---|
| Ba ....... | 31·19 | 31·20 |

Den Wasserbestimmungen zufolge enthält das Salz drei Moleküle Krystallwasser.

I. 0·6005 *g* lufttrockene Substanz verloren bei 105° an Gewicht 0·0631 *g*.

II. 0·6921 *g* lufttrockene Substanz verloren bei 105° an Gewicht 0·0746 *g*.

In 100 Theilen:



| | Gefunden I. | Gefunden II. | Berechnet für $[C_6H_3(OH)CH_3CO_2]_2Ba+3H_2O$ |
|---|---|---|---|
| $H_2O$ ...... | 10·50 | 10·78 | 10·95 |

Der Methylester wurde durch 15stündiges Erhitzen der methylalkoholischen Säurelösung mit concentrirter Schwefelsäure dargestellt. Das ölige Reactionsproduct wurde dann mit Wasserdämpfen destillirt und der ätherische Auszug des farblosen Destillates durch Schütteln mit verdünnter Natriumcarbonatlösung von beigemengter Kresotinsäure befreit. Der Ester siedet bei 232—233° unzersetzt. Die Ausbeute war quantitativ.

0·1839 *g* Substanz gaben 0·4356 *g* Kohlensäure und 0·0987 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_3(OH)CH_3COOCH_3$ |
|---|---|---|
| C ........ | 64·60 | 65·06 |
| H ........ | 5·96 | 6·02 |

Der Äthylester wurde analog dem Methylester dargestellt; er ist ebenfalls flüssig, hat einen angenehm ätherischen Geruch und siedet bei 242—243° unzersetzt.

0·1779 *g* Substanz gaben 0·4319 *g* Kohlensäure und 0·1055 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_3(OH)CH_3COOC_2H_5$ |
|---|---|---|
| C ........ | 66·22 | 66·66 |
| H ........ | 6·58 | 6·66 |

Zur Erlangung des *o*-Kresotinmethyläthersäuremethylesters wurde die Kresotinsäure mit Jodmethyl und Kalihydrat im Rohre erhitzt. Der Versuch führte jedoch zu

keinem befriedigenden Resultate, da beim Verseifen des so erhaltenen Esters fast reine Kresotinsäure zurückgewonnen wurde. Der Kresotinsäuremethylester hingegen zeigte sich nach fünfstündigem Erhitzen mit Kalihydrat und Jodmethyl unter Druck bei 120—130° viel reactionsfähiger, indem etwa 30% des angewandten Methylesters an Methylkresotinsäuremethylester (*o*-Kresotinmethylähersäuremethylester) gewonnen wurden. Trotz wiederholtem Schütteln mit verdünnter Kalilauge konnte derselbe aber nie frei von Kresotinsäurereaction erhalten werden. Damit wird die Erfahrung von Schall[1] bestätigt, welcher diesen Ester durch Überführung der Kresotinsäure in das secundäre Natriumsalz und nachherige Behandlung mit Jodmethyl und Kalihydrat im Rohr bei 150° als braungefärbtes Öl, jedoch auch dann nie frei von Orthohomosalicylsäuremethylester erhalten konnte.[2] Das Rohproduct wurde mit Wasserdämpfen übergetrieben und der ätherische Auszug des farblosen Destillates mit Chlorcalcium getrocknet.

Der Siedepunkt der Substanz lag bei 241—242°; eine Analyse ergab jedoch einen um 3% zu niedrigen Kohlenstoffgehalt. Nochmaliges Behandeln mit Kalihydrat und Jodmethyl im Rohr bei 120—130° führte auch nicht zu einem vollständig ätherificirten Producte. Ich versuchte daher reine *o*-Kresotinmethyläthersäure dadurch zu gewinnen, dass ich den Ester verseifte und die aus dem Kalisalze abgeschiedene Säure durch fractionirte Fällung und Krystallisation aus verdünntem Alkohol reinigte. Auch dieses Verfahren führte nicht zum Ziele. Das Präparat verflüssigte sich bei 81° und zeigte starke Eisenchloridreaction. Zwei Methoxylbestimmungen nach Zeisel bewiesen, dass der Gehalt an *o*-Kresotinmethyläthersäure nur etwa 95% betrug.

I. 0·2279 *g* Substanz gaben 0·2997 *g* Jodsilber.

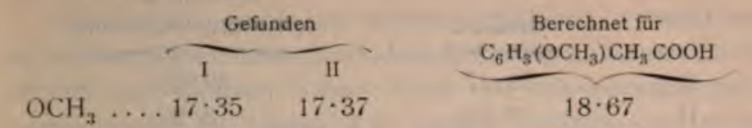
II. 0·2662 *g* Substanz gaben 0·3504 *g* Jodsilber.

---

[1] B. Berichte 12, 821.

[2] Es scheint somit auch in diesem Falle die Orthostellung der Hydroxylgruppe zum Carboxyl auf die Ätherification hindernd zu wirken. Vergl. Herzig B. Berichte 37, 2119 und Kostanecki ebendaselbst, 26, 71.

In 100 Theilen:



| | Gefunden | | Berechnet für $C_6H_3(OCH_3)CH_3COOH$ |
|---|---|---|---|
| | I | II | |
| $OCH_3$ .... | 17·35 | 17·37 | 18·67 |

Eine nochmalige fractionirte Fällung und Krystallisation aus gesättigter wässeriger Lösung hatte keine Besserung zur Folge. Beinahe ganz rein, aber unter grossen Verlusten, gelang es mir, die *o*-Kresotinmethyläthersäure bei der Bereitung des Kalksalzes darzustellen, indem die aus gesättigter Lösung auskrystallisirende Fraction als das Kalksalz der nahezu reinen Äthersäure erkannt wurde.

Die *o*-Kresotinmethyläthersäure wurde durch Zersetzung des in Wasser leicht löslichen Kalksalzes mit Schwefelsäure, Ausschütteln mit Äther und Abdampfen des letzteren erhalten; sie verflüssigte sich nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 85° (Schall gibt den Schmelzpunkt 81° an). Mit Eisenchlorid gab eine alkoholische, ziemlich concentrirte Lösung der Säure eine äusserst schwache, gerade noch wahrnehmbare violette Färbung.

0·1677 *g* Substanz gaben 0·3973 *g* Kohlensäure und 0·0892 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_3(OCH_3)CH_3COOH$ |
|---|---|---|
| C........ | 64·61 | 65·06 |
| H........ | 5·91 | 6·02 |

Das Silbersalz wurde durch Überführung der Äthersäure in das Ammoniaksalz und Ausfällen mit Silbernitrat gewonnen; es ist in Wasser ziemlich löslich, im trockenen Zustande lichtbeständig und krystallisirt in schönen Nadeln. Die lufttrockene Substanz gab, bei 100° getrocknet, keinen Gewichtsverlust.

0·2762 *g* Substanz gaben 0·3967 *g* Kohlensäure, 0·0825 *g* Wasser und 0·1107 *g* Silber.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_3(OCH_3)CH_3COOAg$ |
|---|---|---|
| C........ | 39·17 | 39·56 |
| H........ | 3·32 | 3·29 |
| Ag....... | 40·08 | 39·56 |

Das Baryumsalz wurde durch Kochen der wässerigen Säurelösung mit kohlensaurem Baryum dargestellt; es ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in kleinen Prismen.

0·2141 *g* bei 105° getrocknete Substanz gaben 0·1060 *g* Baryumsulfat.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $[C_6H_3(OCH_3)CH_3CO_2]_2Ba$ |
|---|---|---|
| Ba....... | 29·11 | 29·34 |

Die Wasserbestimmungen ergaben $3^1/_2$ Moleküle Krystallwasser.

I. 0·2424 *g* Substanz verloren bei 105° getrocknet 0·0283 *g* an Gewicht.

II. 0·1504 *g* Substanz verloren bei 105° getrocknet 0·0173 *g* an Gewicht.

In 100 Theilen:

| | Gefunden I. | Gefunden II. | Berechnet für $[C_6H_3(OCH_3)CH_3CO_2]_2Ba + 3^1/_2 H_2O$ |
|---|---|---|---|
| $H_2O$...... | 11·67 | 11·50 | 11·90 |

12 *g* bei 105° getrocknetes Kalksalz wurden wie in den früheren Fällen der trockenen Destillation unterworfen. Als Destillat ging anfangs ein gelbgrünes, später hellgelbes, schliesslich dunkel gefärbtes Öl im Gewichte von 7 *g* über. Die auftretenden weissen Dämpfe liessen sich leicht condensiren;

während des Processes machte sich ein phenolartiger Geruch bemerkbar.

Das Destillat wurde mit verdünnter Kalilauge versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des mit Chlorcalcium getrockneten Äthers blieb ein dunkelrothes, grün fluorescirendes Öl (gegen 4 *g*) zurück, welches aus einem Kölbchen destillirt wurde; dabei stieg das Thermometer beständig von 180° bis über 200°, so dass das Vorhandensein zweier Substanzen als wahrscheinlich gelten konnte. Die Destillation wurde unterbrochen und das gesammte Destillat mit alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler gekocht, dann mit viel Wasser versetzt, wodurch die alkalische, rothgelbe Lösung kleine Öltropfen ausschied, welche mit Äther extrahirt wurden. Die getrocknete ätherische Lösung hinterliess nach dem Abdampfen des Äthers nur wenig gelbes Öl, welches mit Eisenchlorid keine Farbenreaction gab (vermuthlich *o*-Kresolmethyläther). Infolge der geringfügigen Menge konnte die Substanz nicht weiter untersucht werden.

Die von dem eben besprochenen Ätherextracte getrennte alkalische Lösung gab beim Ansäuern eine milchige Trübung, welche durch Äther aufgenommen wurde. Nach dem Verdampfen desselben blieb ein gelbes Öl (über 2 *g*) zurück, welches beim Erkalten zu einer weissen Krystallmasse erstarrte. Aus verdünntem Alkohol krystallisirte die Substanz in schönen Nadeln und verflüssigte sich bei 85°, dem Schmelzpunkte der *o*-Kresotinmethyläthersäure; die Säure war mit einer Spur Kresotinsäure verunreinigt, denn sie gab mit Eisenchlorid eine schwach violette Färbung.

0·2130 *g* Substanz gaben 0·5082 *g* Kohlensäure und 0·1196 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_3(OCH_3)CH_3COOH$ |
|---|---|---|
| C........ | 65·07 | 65·06 |
| H........ | 6·24 | 6·02 |

Demnach lag *o*-Kresotinmethyläthersäure vor; dadurch war indirect die Bildung von *o*-Kresotinmethyläthersäuremethylester bei der Destillation constatirt.

Von dem Destillate blieb noch jener Theil zu untersuchen übrig, welcher sich in verdünnter Kalilauge gelöst hatte und demnach Säuren und Phenole enthalten konnte.

Beim Ansäuern der Lösung entstand eine milchige Trübung, welche durch Äther extrahirt wurde. Behufs Trennung etwa vorhandener Säuren von den Phenolen wurde die ätherische Lösung mit verdünnter Natriumcarbonatlösung geschüttelt; die sich gelb färbende alkalische Lösung lieferte nach dem Ansäuern und Extrahiren mit Äther einen geringen dunkelbraunen festen Rückstand, welcher keine Eisenchloridreaction zeigte und sich nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 78—80° verflüssigte (der Schmelzpunkt der Methylkresotinsäure liegt bei 85°). Es war leider zu wenig Substanz vorhanden, um den Körper näher zu untersuchen.

Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Trocknen und Abdestilliren des Äthers als Rückstand ein tiefgelbes Öl. Die etwa 1 *g* betragende Menge gestattete selbstverständlich keine genaue Siedepunktsbestimmung. Das Öl ging zwischen 180° bis 189° (*o*-Kresol siedet bei 188°) farblos über; es hatte phenolartigen Geruch, gab eine schwachblaue Eisenchloridreaction und erstarrte über schnell verdunstendem Äther zu einer weissen Krystallmasse. Die zwischen Filtrirpapier gepressten Krystallnadeln verflüssigten sich bei 31—32° (Kekulé[1] gibt den Schmelzpunkt des *o*-Kresols bei 31°5 an). Es kann hienach nicht bezweifelt werden, dass die in Rede stehende Substanz *o*-Kresol war.

Der Destillationsrückstand, ein braunschwarzer, zerbröckelter Kuchen (4 *g*), wurde zerrieben und mit Alkohol ausgekocht. Nach dem Verdampfen des letzteren erhielt ich eine geringe Menge brauner Schmiere. Der kohlige Rückstand wurde mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, filtrirt und das Filtrat mit Äther geschüttelt. Die ätherische gelbe Lösung liess Spuren eines gelbbraunen Öles zurück, welches, über verdunstendem

[1] B. Berichte 7, 1006.

Äther abgekühlt, Kryställchen ausschied; die sehr geringe Menge musste unberücksichtigt bleiben.

Es ergeben sich demnach bei der trockenen Destillation des *o*-kresotinmethyläthersauren Kalkes im Wesentlichen dieselben dieser Säure entsprechenden Zersetzungsproducte (*o*-Kresotinmethyläthersäuremethylester, *o*-Kresol und vermuthlich *o*-Kresolmethyläther), welche auch in den früheren Fällen beobachtet wurden.

### Oxynaphtoësäure (α-Naphtolcarbonsäure) vom Schmelzpunkte 187°.

Dieser Säure kommt die durch nachstehendes Formelbild ausgedrückte Constitution zu:

OH
COOH

Es geht dies mit Sicherheit einerseits aus ihrer Darstellung aus α-Naphtol, anderseits aus dem Umstande hervor, dass sie, wie Kostanecki[1] nach Versuchen Bener's mittheilte, die Fähigkeit besitzt, ein Dinaphtoxanthon zu liefern. Mit Eisenchlorid gibt die wässerige Säurelösung eine rein blaue Färbung, welche auf vorsichtigen Zusatz von Natriumcarbonat dunkler wird und unter gleichzeitiger Trübung schliesslich ins Röthliche umschlägt. Nach Schmitt und Burkard[2] gibt die Säure mit Eisenchlorid eine blaue Färbung mit einem Stich ins Grüne.

Den Methylester erhielt ich nach Schmitt und Burkard durch mehrstündiges Erhitzen der Säure mit Methylalkohol und Schwefelsäure. Er krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen, langen, blattförmigen, weissen Krystallen, welche sich in Übereinstimmung mit Schmitt und Burkard's Beobachtungen bei 78° verflüssigten. Die Esterification geht sehr schwer von statten; nach fünfstündigem Erhitzen auf dem

---

[1] B. Berichte 25, 1642.

[2] Ebenda, 20, 2699.

Wasserbade betrug die Ausbeute an Methylester etwa 20% der angewandten Oxynaphtoësäure.

Zur Erlangung des Methoxynaphtoësäuremethylesters wurde der Methylester mit methylalkoholischer Kalilauge und Jodmethyl im Rohr durch 5 Stunden bei 140° erhitzt, dann der Alkohol sammt dem überschüssigen Jodmethyl abdestillirt und das zurückbleibende dunkelrothe Öl, welches mit Eisenchlorid starke Blaufärbung zeigte, mit verdünnter Kalilauge versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Der Versuch, das Öl auf diese Weise von beigemengtem Methylester zu reinigen, führte nicht zum Ziele. Indem ich das Öl in eine Kältemischung brachte, schied sich eine Krystallmasse aus, welche nach scharfem Absaugen und Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 78° des Oxynaphtoësäuremethylesters aufwies. Das abgesaugte, nicht erstarrende Öl zeigte noch immer deutliche Eisenchloridreaction.

Von besserem Erfolge war eine vorgenommene Vacuumdestillation, indem die bei 60 *mm* Druck von 223—225° als gelbes Öl überdestillirende Fraction mit Eisenchlorid nur mehr schwache Farbenreaction zeigte. Ein Theil des Destillates wurde mit wässeriger Kalilauge verseift und lieferte beim Ansäuern eine fast quantitative Ausbeute von reiner Methoxynaphtoësäure. Die gleiche Gewichtsmenge des nicht der Vacuumdestillation unterworfenen Esters ergab bei derselben Behandlung eine Krystallmasse, welche trotz wiederholter Krystallisation aus Alkohol mit Eisenchlorid eine starke Blaufärbung zeigte. Es schien daher die Annahme berechtigt, dass durch diese Destillation eine moleculare Umlagerung der Methylgruppe stattgefunden habe. Mit Rücksicht auf ähnliche Beobachtungen von Schreiner, Friedl und Kraft[1] und Graebe[2] konnte man sich vorstellen, dass aus 2 Molekülen Oxynaphtoësäuremethylester 1 Molekül Methoxynaphtoësäuremethylester entstanden wäre; es musste dann im Destillationsrückstande freie Oxynaphtoësäure oder α-Naphtol vorhanden sein. Der braune feste Kölbchenrückstand wurde daher mit

[1] Liebig's Ann. 197, 18 und 10.

[2] Ebenda, 142, 328.

Natriumcarbonat ausgekocht, filtrirt und das Filtrat angesäuert. Es entstand eine schwache milchige Trübung, welche mit Äther extrahirt wurde. Nach dem Verdampfen desselben blieb jedoch kein nennenswerther Rückstand.

Die Methoxynaphtoësäure erhielt ich durch schwierig verlaufende Verseifung des Methoxynaphtoësäuremethylesters mit wässeriger Kalilauge, Zersetzung des gebildeten Kalisalzes durch Salzsäure und Umkrystallisiren der ausgeschiedenen Krystallmasse aus verdünntem Alkohol. Sie krystallisirt in kurzen, glänzend weissen Nadeln und schmilzt bei 127°; mit Eisenchlorid gibt sie keine Farbenreaction.

0·1544 *g* Substanz gaben 0·4018 *g* Kohlensäure und 0·0710 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{10}H_6(OCH_3)COOH$ |
|---|---|---|
| C ........ | 70·97 | 71·28 |
| H ........ | 5·12 | 4·95 |

Das Silbersalz wurde durch Neutralisation der wässerigen Säurelösung mit Ammoniak und Ausfällen mit Silbernitrat erhalten; es ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt in feinen Nadeln. Die lufttrockene, lichtbeständige Substanz zeigte bei 100° getrocknet keinen Gewichtsverlust.

0·6806 *g* Substanz gaben 0·3131 *g* Chlorsilber.

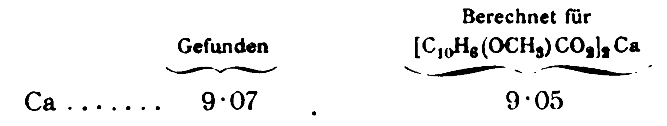
In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{10}H_6(OCH_3)COOAg$ |
|---|---|---|
| Ag ....... | 34·61 | 34·95 |

Das Kalksalz wurde durch Kochen der wässerigen Säurelösung mit kohlensaurem Kalk dargestellt und ist in Wasser schwer löslich; es krystallisirt daraus in kurzen Nadeln.

0·8256 *g* Substanz gaben 0·1049 *g* Calciumoxyd.

In 100 Theilen:



| | Gefunden | Berechnet für $[C_{10}H_6(OCH_3)CO_2]_2Ca$ |
|---|---|---|
| Ca ....... | 9·07 | 9·05 |

---

36 *g* Kalksalz wurden bei 120° getrocknet und unter den früheren Bedingungen trocken destillirt. Als Destillat erhielt ich ein in den ersten Antheilen dunkel gefärbtes, dickflüssiges, in den später übergehenden, heller gefärbtes Öl, welches zum grossen Theil im Kühlrohr krystallinisch erstarrte.

Die ätherische Lösung des Gesammtdestillates (11 *g*) wurde mit verdünnter Kalilauge geschüttelt, um die neutralen von den sauren Substanzen zu trennen.

Die alkalische grüne Lösung gab nach dem Ansäuern eine milchige Trübung, welche mit Äther aufgenommen wurde; dieser Extract wurde mit verdünnter Natriumcarbonatlösung geschüttelt und von der ätherischen Lösung getrennt. Die Natriumcarbonatlösung wurde angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt; nach dem Verdampfen desselben blieb nur ein minimaler Rückstand zurück.

Die ätherische Lösung, welche nur Phenole enthalten konnte, wurde mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther abdestillirt. Als Rückstand (über 1 *g*) blieb ein dunkles Öl, welches langsam zu einem Krystallbrei von kleinen Nadeln erstarrte. In Wasser löste sich die Substanz leicht auf; nur eine geringe Menge brauner Schmiere blieb ungelöst, welche ich nicht weiter berücksichtigte.

Aus der wässerigen Lösung krystallisirten lange, feine Nadeln, welche bei 94° schmolzen (α-Naphtol schmilzt nach Schäffer[1] bei 94°, nach Eller bei 92° und nach Griess bei 91°). Die Substanz hatte einen brennenden Geschmack und gab mit Chlorkalk eine tief violette Färbung. Diese Eigenschaften und der charakteristische Geruch bewiesen das Vorhandensein von α-Naphtol.

[1] Liebig's Ann. 152, 281.

Es blieb noch die Untersuchung der ätherischen Lösung übrig, welche die neutralen Substanzen enthalten musste. Nach dem Verdampfen der mit Chlorcalcium getrockneten Lösung blieb ein dunkles Öl (etwa 9 *g*) zurück, welches bei 100 *mm* Druck im Vacuum von 260—216° als gelbrothes Öl überging; im Kölbchen blieb ein braunschwarzer, schmieriger Rückstand. Das Destillat wurde mit wässeriger Kalilauge durch 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Dabei erwies sich der grösste Theil als unverseifbar und wurde mit Äther extrahirt. Die alkalische, dunkel gefärbte Lösung trübte sich beim Ansäuern milchig und der ätherische Extract der sauren Flüssigkeit lieferte nur einen ganz geringen braunen, theilweise krystallinischen, schmierigen Rückstand. Aus wenig Wasser krystallisirte die Substanz in weissen Nadeln, welche sich von 93—95° verflüssigten; auf Zusatz von Natriumcarbonat fand kein Aufbrausen statt, so dass nur etwas, beim Schütteln mit verdünnter Kalilauge nicht gebundenes, α-Naphtol vorlag.

Die ätherische Lösung des unverseifbaren Antheiles liess ein gelbrothes Öl (etwa 6 *g*) zurück, welches mit Wasserdämpfen leicht überging und dadurch farblos erhalten wurde. Im Kolben blieb nur etwas braune Schmiere zurück. Das Öl wurde mit Äther aufgenommen und die Lösung mit Chlorcalcium getrocknet.

Nach dem Abdestilliren des Äthers wurde die Substanz im Vacuum bei 100 *mm* Druck destillirt; sie ging von 185—195° über. Ein Theil des Destillates zeigte in der Capillare genau den Siedepunkt 263° (Naphtolmethyläther siedet bei 263°) und eine zweite Probe gab mit Pikrinsäure eine in schönen, rothen Nadeln krystallisirende Verbindung. Zur weiteren Bestätigung wurde eine Methoxylbestimmung nach Zeisel vorgenommen.

0·2990 *g* Substanz gaben 0·4386 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{10}H_7(OCH_3)$ |
|---|---|---|
| $OCH_3$ .... | 19·34 | 19·62 |

Im Reactionskölbchen schieden sich Krystallnadeln ab, welche nach dem Entfärben der Lösung mit schwefliger Säure

abgesaugt und aus Wasser umkrystallisirt wurden. Die prachtvollen, langen, weissen Nadeln verflüssigten sich bei 94° und es war damit, die übrigens zu erwartende, Bildung von Naphtolmethyläther bei der Destillation des Kalksalzes erwiesen. Dagegen konnte das Vorhandensein von Methoxynaphtoësäure nicht constatirt werden, wodurch indirect die Bildung von Methoxynaphtoësäuremethylester in nachweisbarer Menge ausgeschlossen war.

Bei der oben erwähnten Vacuumdestillation des etwa 9 *g* betragenden dunklen Öles, das nur aus neutralen Substanzen bestehen konnte, blieb als Kölbchenrückstand eine geringe Menge braunschwarzer Schmiere. Es war nun nicht unmöglich, dass etwa in geringer Menge gebildeter Methoxynaphtoësäuremethylester noch in diesem Rückstande aufgefunden werden konnte. Der Nachweis gelang jedoch nicht.

Im Retortenrückstand (etwa 8 *g*), einem schwarzen, porösen Kuchen, konnte nach üblicher Behandlung kein Zersetzungsproduct nachgewiesen werden.

Das Kalksalz der *o*-α-Methoxynaphtoësäure scheint sich demnach auffallenderweise bei der trockenen Destillation anders zu verhalten, als die bisher in dieser Richtung untersuchten Äthersäuren (mit Ausnahme der Dimethyl-α-Resorcylsäure), indem die Bildung von Methoxynaphtoësäuremethylester nicht beobachtet werden konnte.

Die Untersuchung wird auch auf andere Oxynaphtoësäuren ausgedehnt werden.

# Über den Phenyläther des Glycolaldehyds

von

**Dr. C. Pomeranz.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. A. Lieben, an der k. k. Universität in Wien.

Anschliessend an die vor einiger Zeit veröffentlichte Synthese des Isochinolins aus Amidoacetal und Benzaldehyd habe ich versucht, durch eine ähnliche Ringschliessung, wie sie bei der erwähnten Synthese stattfindet, vom Phenyläther des Glycolaldehyds (Phenoxylacetaldehyd) zum Cumaron zu gelangen.

$C_6H_5{-}CH{=}N{-}CH_2{-}CHO$

Benzylidenamidoacetaldehyd

CH, N, CH, CH $+H_2O$

Isochinolin

$C_6H_5{-}O{-}CH_2{-}CHO$

Glycolaldehydphenyläther

O, CH, CH $+H_2O$

Cumaron.

Meine Bemühungen in dieser Richtung hatten jedoch ein negatives Resultat, indem die in Anwendung gebrachten Condensationsmittel auf das entstehende Cumaron, welches durch Mineralsäuren, namentlich beim Erwärmen, leicht verharzt wird, polymerisirend einwirken. Ich will mich daher im Nachstehenden auf die Beschreibung des bisher unbekannten Glycolaldehyd-

phenyläthers und einiger aus demselben gewonnener Verbindungen beschränken.

Den Aldehyd erhielt ich durch Verseifung des entsprechenden Acetals

$$C_6H_5-O-CH_2-CH{O-C_2H_5 \atop O-C_2H_5},$$

welches durch Einwirkung von Monochloracetal

$$CH_2Cl-CH{O-C_2H_5 \atop O-C_2H_5}$$

auf Phenolnatrium dargestellt wurde.

### Acetal des Glycolaldehydphenyläthers

$$C_6H_5-O-CH_2-CH{O-C_2H_5 \atop O-C_2H_5}.$$

Äquimoleculare Mengen von Phenolnatrium und Monochloracetal (dargestellt nach Lieben aus Bichloräther) wurden mit der fünffachen Gewichtsmenge Alkohol vermischt und das Gemenge in Einschlussröhren 8 Stunden auf 200 Grad erhitzt. Das Reactionsproduct wurde, nach Entfernung des Chlornatriums, mit Wasser, dem etwas Natronlauge zugesetzt war, verdünnt, das abgeschiedene Öl von der wässerigen Schichte getrennt, über Pottasche getrocknet und schliesslich fractionirt.

Ich erhielt auf diese Weise gegen 70% der theoretisch berechneten Menge an Acetal.

Das Acetal stellt eine farblose, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit dar, die schwerer als Wasser ist und bei 257° C. siedet.

Die Analyse desselben ergab folgendes Resultat:

0·2270 *g* Substanz lieferten 0·5719 *g* $CO_2$ und 0·1756 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_5O-CH_2-CH{O-C_2H_5 \atop O-C_2H_5}$ |
|---|---|---|
| C | 68·67 | 68·57 |
| H | 8·58 | 8·57 |

Eine nach der Raoult'schen Gefriermethode in Phenollösung ausgeführte Moleculargewichtsbestimmung bestätigte die durch die Structurformel ausgedrückte Moleculargrösse.

Der Gefrierpunkt einer 1·31procentigen Lösung lag um 0·42° C. tiefer als der des Phenols

Moleculargewicht:

| Gefunden | Berechnet |
|---|---|
| 229 | 210 |

Aus dem Acetal versuchte ich nun durch Verseifung desselben mit verdünnter Schwefelsäure den Phenyläther des Glycolaldehyds zu gewinnen; statt des erwarteten Aldehyds erhielt ich jedoch merkwürdiger Weise das

**Hydrat des Glycolaldehydphenyläthers (Phenoxylacetaldehyds)** $C_6H_5—O—CH_2—CHO+H_2O$.

Die Verseifung des Acetals verläuft sehr glatt, wenn man wie folgt verfährt: Ein Theil Acetal wird mit zehn Theilen Wasser und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure 2 Stunden am Rückflusskühler erhitzt und hierauf mit Wasserdampf destillirt; man wechselt die Vorlage, sobald im gut gekühlten Destillat weisse Krystalle auftreten. Dieselben stellen das Aldehydhydrat dar und sind nach dem Absaugen und Trocknen auf Thonplatten analysenrein. Der erste Antheil des Destillats enthält den bei der Verseifung entstandenen Alkohol, geringe Mengen von unverändertem Acetal und Aldehydhydrat. Im Destillationskolben bleibt etwas Harz zurück.

Die Ausbeute an Hydrat ist eine sehr gute; namentlich wenn man dafür Sorge trägt, dass das Destillat nicht zu sehr verdünnt wird.

Der Körper ist dem Chloralhydrat ähnlich, in Wasser ziemlich leicht löslich und riecht durchdringend aromatisch. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 38°.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0·2349 *g* Substanz lieferten 0·5372 *g* Kohlensäure und 0·1385 *g* Wasser.

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_5O—CH_2—CHO+H_2O$ |
|---|---|---|
| C ......... | 62·37 | 62·33 |
| H ......... | 6·55 | 6·49 |

Die Bestimmung der Moleculargrösse nach der kryoskopischen Methode ergab, dass der Körper sowohl in Phenol, als auch in Eisessiglösung nahezu vollständig in $H_2O$ und Aldehyd dissociirt ist; er zeigt also ein dem Chloralhydrat analoges Verhalten.

0·1159 *g* Substanz in 18·2 Phenol gelöst erniedrigten den Schmelzpunkt desselben um 0·90° C.

Moleculargewicht:

| Gefunden | Berechnet für $C_6H_5-O-CH_2-CHO+H_2O$ |
|---|---|
| 88·6 | 154 |

I. 0·1280 *g* Substanz in 21·86 *g* Eisessig gelöst bewirkten eine Schmelzpunkts-Depression von 0·25° C.

II. 0·2233 *g* Substanz in 21·86 *g* Eisessig gelöst bewirkten eine Schmelzpunkts-Depression von 0·44° C.

III. 0·3753 *g* Substanz in 21·86 *g* Eisessig gelöst bewirkten eine Schmelzpunkts-Depression von 0·74° C.

IV. 0·5597 *g* Substanz in 21·86 *g* Eisessig gelöst bewirkten eine Schmelzpunkts-Depression von 1·04° C.

Moleculargewicht:

| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| I ....... | 91·3 | 154 |
| II ....... | 90·5 | |
| III ....... | 90·5 | |
| IV ....... | 96·0 | |

Die wässerige Lösung des Körpers reducirt ammoniakalische Silberlösung und gibt mit der Fischer'schen Phenylhydrazinsalzlösung einen gelblichen, in Wasser unlöslichen

Niederschlag. Alkalien scheiden aus der Lösung, namentlich beim Erwärmen, ein weisses geruchloses Harz ab. Die letztere Reaction ist sehr empfindlich, so dass man auf diese Weise noch Spuren des Aldehyds nachweisen kann.

Durch Oxydation mit Silberoxyd geht die Verbindung quantitativ in die entsprechende einbasische Säure, die Phenoxylessigsäure, über, die von Heintz[1] durch Einwirkung von Phenolnatrium auf Monochloressigsäure erhalten worden ist. 1·5*g* des Hydrats wurden in Wasser gelöst, mit überschüssigem Silberoxyd ½ Stunde am Rückflusskühler erhitzt, filtrirt, das Filtrat mit HCl versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Äthers blieb die Säure in langen Nadeln zurück, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser den Schmelzpunkt von 96·5° C. zeigten.

Die Verbrennungsanalyse der Säure ergab die von der Theorie geforderten Zahlen.

0·2016*g* Substanz gaben 0·4654*g* Kohlensäure und 0·0951*g* Wasser.

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_5-O-CH_2-COOH$ |
|---|---|---|
| C......... | 62·96 | 63·15 |
| H......... | 5·28 | 5·26 |

Erhitzt man das Hydrat unter Atmosphärendruck, dann destillirt zuerst ein Theil des Hydratwassers, bald darauf beginnt sich jedoch der Inhalt des Destillationskölbchens zu bräunen und verwandelt sich in eine zähe Flüssigkeit, die sich beim weiteren Erwärmen zersetzt.

Es gelingt daher nicht auf diese Weise den wasserfreien Aldehyd zu gewinnen. Auch das Trocknen der Verbindung im Kohlensäurestrom und die Anwendung wasserentziehender Mittel, wie Chlorcalcium und entwässertes Kupfersulfat, führten nicht zu dem gewünschten Ziele. Erst durch fractionirte Destillation des Aldehydhydrats im luftverdünnten Raume erhielt ich schliesslich den gesuchten Aldehyd.

---

[1] Jahresberichte, Über Fortschritte in der Chemie, 1859, 361.

**Glycolaldehydphenyläther (Phenoxylacetaldehyd)**

$C_6H_5—O—CH_2—CHO.$

Bei 30 *mm* Druck geht beim Erhitzen des Hydrats zuerst das ganze Hydratwasser fort, hierauf destillirt der Aldehyd zwischen 118—119°.

Der Glycolaldehydphenyläther ist eine farblose, süsslich-aromatisch riechende Flüssigkeit. Mit wenig Wasser zusammengebracht gibt er das charakteristische, oben beschriebene Hydrat. Unter Atmosphärendruck destillirt nur ein kleiner Theil bei 215°, während der Rest verharzt. Er ist sehr unbeständig und verwandelt sich schon nach mehrtägigem Stehen bei Zimmertemperatur (im Sommer) in eine gallertartige Masse.

Die Analyse und Moleculargewichtsbestimmung bestätigen die der Verbindung beigelegte Formel.

0·1470 *g* Substanz lieferten 0·3798 *g* $CO_2$ und 0·0805 *g* Wasser.

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_5—O—CH_2—CHO$ |
|---|---|---|
| C .......... | 70·47 | 70·58 |
| H .......... | 6·08 | 5·88 |

0·2680 *g* Substanz in 16·69 *g* Phenol gelöst erniedrigten den Schmelzpunkt des letzteren um 1·01° C.

Moleculargewicht:

| Gefunden | Berechnet |
|---|---|
| 118 | 136 |

**Das Hydrazon**

erhält man durch Fällen einer wässerigen Lösung des Aldehydhydrats mit Phenylhydrazinacetat. Aus Alkohol umkrystallisirt stellt es hellgelbe Prismen dar, die bei 86° schmelzen.

Eine nach Dumas ausgeführte Stickstoffbestimmung lieferte die von der Theorie geforderten Zahlen.

0·2748 *g* Substanz lieferten 32·5 $cm^3$ N bei B = 745 *mm* und 28° C.

| | Gefunden | Berechnet $C_{14}H_{14}N_{2}O$ |
|---|---|---|
| N ........ | 12·71% | 12·38% |

### Das Oxim

wurde durch längeres Stehenlassen der wässerigen Aldehydhydratlösung mit Hydroxylaminlösung dargestellt. Die Lösungen dürfen kein freies Alkali erhalten, da sonst, wie ich schon früher erwähnt habe, der Aldehyd verharzt. Nach einiger Zeit scheidet sich die Hauptmenge des Oxims in Form kleiner Nadeln ab; der Rest desselben kann durch Ausschütteln der Flüssigkeit mit Äther gewonnen werden.

Es krystallisirt aus Petroleumäther in schön ausgebildeten Prismen, die bei 95° C. schmelzen. Die Analyse des Körpers ergab folgendes Resultat:

0·2082 *g* Substanz lieferten 0·4850 *g* Kohlensäure und 0·1120 *g* Wasser.

Das (nach Kjeldahl) aus 0·2274 *g* Substanz erhaltene Ammoniak neutralisirte 7·5 $cm^3$ $^2/_{10}$ Norm. Schwefelsäure.

| | Gefunden | Berechnet für $C_8H_9O_2N$ |
|---|---|---|
| C ....... | 63·53 | 63·57 |
| H ....... | 5·87 | 5·96 |
| N ....... | 9·28 | 9·27 |

Die nach der Beckmann'schen Siedemethode ausgeführte Moleculargewichtsbestimmung bestätigt die durch die Formel ausgedrückte Moleculargrösse.

I. 0·2394 *g* Substanz gelöst in 15·69 *g* Benzol bewirkten eine Siedepunktserhöhung von 0·23° C.

II. 0·375 *g* Substanz in derselben Benzolmenge gelöst erhöhten den Siedepunkt um 0·345° C.

Moleculargewicht:

| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| I .......... | 177 | |
| II .......... | 184·9 | 151 |

Dem Oxim kommt die Synform zu

$$\begin{array}{l} C_6H_5—O—CH_2—C = N \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \qquad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad H \quad OH \end{array},$$

denn es geht beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid glatt in das

**Phenoxylacetonitril**

$$C_6H_5—O—CH_2—CN.$$

über. Man erhitzt zum Zwecke der Gewinnung dieser Verbindung die Lösung des Oxims in überschüssigem Essigsäureanhydrid einige Minuten zum Sieden, verdünnt hierauf mit Wasser und neutralisirt mit Natriumcarbonat. Das sich abscheidende schwere Öl wird über Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Das Nitril stellt eine wasserhelle Flüssigkeit dar, die zwischen 239—240° siedet und einen schwachen aromatischen Geruch besitzt. Durch Digestion mit rauchender Salzsäure wird das Nitril in Phenoxylessigsäure, (Schmelzpunkt 96°) übergeführt.

Die Analyse des Nitrils ergab folgende Werthe:

0·1520 *g* Substanz lieferten 0·4026 *g* Kohlensäure und 0·0737 *g* Wasser.

Zur Neutralisation des Ammoniaks aus 0·2817 *g* Substanz (nach Kjeldahl erhalten) wurden 6·1 $cm^3$ Chlorwasserstofflösung vom Titre 0·012406 verbraucht.

| | Gefunden | Berechnet für $C_8H_7ON$ |
|---|---|---|
| C | 72·23 | 72·18 |
| H | 5·38 | 5·26 |
| N | 10·33 | 10·52 |

Es verdient hervorgehoben zu werden, dass der Glycolaldehydphenyläther, mit Ausnahme einiger Zuckerarten, der einzige bisher bekannte halogenfreie Aldehyd ist, der ein bei gewöhnlicher Temperatur beständiges Hydrat liefert. Wahrscheinlich bildet auch die Stammsubstanz des besprochenen Aldehyds, der Glycolaldehyd, ein analoges Hydrat. Für diese Annahme spricht die Thatsache, dass sich Glycolaldehyd aus wässeriger Lösung durch Äther nicht ausschütteln lässt.

# Bildung von Propyltartronsäuren aus den Dibutyryldicyaniden

von

**Karl Brunner.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

Zur Fortsetzung der Synthese von homologen Tartronsäuren aus den dimolecularen Säurecyaniden prüfte ich die Producte der Einwirkung von Cyankalium auf Buttersäure- und Isobuttersäureanhydrid.

Beide Anhydride wirken auf trockenes Cyankalium nicht mehr so heftig ein, wie die Anhydride der kohlenstoffärmeren Fettsäuren. Während bei diesen, um die Reaction zu mässigen, das Anhydrid mit Äther verdünnt und das Gemisch mit Eiswasser gekühlt werden musste, tritt beim Eintragen von gepulvertem Cyankalium selbst in die nicht verdünnten Anhydride der Buttersäuren keine merkliche Temperatursteigerung ein. Dennoch entstehen hiebei, wie bald der Geruch des Gemisches verräth, Säurecyanide.

Leider erhielt ich aber diese Cyanide niemals krystallisirt. Auch durch Abänderung der Darstellungsmethode — wie z. B. bei Anwendung des beim Dipropionyldicyanid bewährten Verfahrens,[1] oder durch Erwärmen der Anhydride mit Cyan-

[1] Monatshefte für Chemie, XIV (1893), S. 120. Krystallisirtes Dipropionyldicyanid hat Herr C. A. Lobry de Bruyn (Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas, III, 1884, p. 390) schon vor mir, und zwar durch Einwirkung von Propionylbromür auf Cyansilber erhalten. Ich hatte diese Abhandlung leider übersehen und bin nachträglich von H. Lobry gefälligst auf dieselbe aufmerksam gemacht worden.

kalium, mit Cyansilber-Cyankalium, endlich dem entsprechenden Quecksilberdoppelsalze — konnte ich krystallisirte Cyanide nicht erhalten.

Als die Ursache des Flüssigbleibens hielt ich anfänglich einen hartnäckigen Krystallisationsverzug. Verschiedene zeitraubende Versuche, wie die Anwendung von Kältemischungen, längeres Stehenlassen bei Winterkälte unter oftmaliger Bewegung der Flüssigkeit, die zur Reinigung zuerst mit Wasserdampf, dann im Vacuum destillirt wurde, liessen niemals krystallisirte Cyanide zum Vorschein kommen.

Dennoch glaube ich eher, dass die leichte Zersetzbarkeit oder eine geringe Verunreinigung mit dem schwer zu beseitigenden Buttersäureanhydrid die Krystallisation verhinderte, als dass die höheren Homologen des gut krystallisirenden Diacetyl- und Dipropionyldicyanides überhaupt nicht krystallisirbare Körper wären.

Da ich nun die Dibutyryldicyanide nicht zur Krystallisation bringen konnte und auch die durch Destillation im Vacuum gewonnenen Fractionen keine Gewähr für die Reinheit boten, habe ich auf deren Isolirung ganz verzichtet und dies noch mehr deshalb gethan, weil Analysen der flüssigen Dibutyryldicyanide von H. E. Moritz vorliegen,[1] welcher dieselben bei der Einwirkung von Butyrylchlorid auf Cyansilber erhielt.

Hingegen habe ich mir die Aufgabe gestellt, die durch Verseifung der rohen Cyanide erhaltenen Producte zu untersuchen.

Zur Beschaffung dieses Materials befolgte ich bei den Anhydriden beider Buttersäuren dasselbe Verfahren.

In eine Flasche von $^1/_2$ *l* Inhalt goss ich 20 $cm^3$ Buttersäureanhydrid, kühlte durch Einstellen in kaltes Wasser und trug allmälig 9 *g* fein gepulvertes Cyankalium ein. Die bald breiig gewordene Mischung wurde, so lange es die Consistenz derselben zuliess, geschüttelt und dann 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die hernach fest auf dem Boden und an den Wänden der Flasche haftende gelb-

---

[1] Synthetical Production of New Acids of the Pyruvic Series. E. Moritz. Journ. Chem. Soc., XXXIX (1881), p. 13.

liche Masse übergoss ich mit circa 200 $cm^3$ Äther und brachte, um die voluminösen Salze abzuscheiden, Stückchen von Eis bis zu deren fast vollständigen Lösung hinzu. Die ätherische Lösung wurde abgegossen und die rückständige Flüssigkeit noch mehrmals mit Äther geschüttelt. Die vereinigten ätherischen Lösungen wurden mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet, der Äther grösstentheils auf dem Wasserbade abdestillirt und der ölige Rückstand im Vacuum über Schwefelsäure und Natronkalk so lange stehen gelassen, bis kein erheblicher Gewichtsverlust mehr nachweisbar war. Es blieb sowohl bei der Darstellung aus Buttersäure-, als auch aus Isobuttersäureanhydrid ein heftig und widerlich lauchartig riechendes Öl zurück, dessen Menge durchschnittlich 45—50% des Anhydrides betrug.

### Verseifung des Cyanides aus dem Anhydride der normalen Buttersäure.

Durch die Behandlung des rohen Cyanides mit Salzsäure hoffte ich nach den beim Diacetyl- und Dipropionyldicyanid gemachten Erfahrungen zu einer Propyltartronsäure zu kommen. Wiewohl ich ganz analog verfuhr, indem ich zunächst concentrirte Salzsäure in zur Amidbildung entsprechender Menge unter guter Kühlung einwirken liess, endlich, um das Amid in die Säure überzuführen, mit Salzsäure vom specifischen Gewichte 1·1 am Rückflusskühler kochte, dann durch Abdampfen auf dem Wasserbade die Salzsäure vertrieb, so erhielt ich dennoch bei der Extraction mit Äther nur Spuren einer Tartronsäure. Der Grund dieses Misserfolges lag, wie ich an diesen geringen Mengen erprobte, darin, dass diese Tartronsäure schon nahe bei 100°, somit zum Theile schon beim Kochen mit Salzsäure und noch mehr beim Eindampfen zur Trockene in Kohlensäure und die ihr entsprechende Milchsäure zerfällt.

Ich versuchte daher zunächst das Amid zu isoliren und dasselbe statt durch Kochen mit Säuren durch Behandlung mit Laugen in ein Salz der Propyltartronsäure überzuführen.

Zur Überführung des Cyanides in das Amid verwendete ich statt concentrirter Salzsäure eine mässig verdünnte Schwefel-

säure, da letztere, wie ich durch Vorversuche erkannte, eine bessere Ausbeute zuliess.

### Dimoleculares Butyrylcyanid.

Zu 10 *g* des rohen Cyanides, das sich in einem mit Eiswasser gekühlten Pulverglas befand, brachte ich nach und nach unter Umrühren 10 *g* gleichfalls in Eiswasser gekühlter Schwefelsäure von solcher Concentration, dass auf 72 *g* concentrirter Schwefelsäure 13 $cm^3$ Wasser kamen.

Die anfänglich auch nach wiederholtem Schütteln sich stets in zwei Schichten theilende Mischung bildete nach zwölfstündigem Stehen eine homogene, braungelbe Gallerte. Als ich diese, um eine Temperaturerhöhung zu vermeiden, durch Eintragen von Eisstückchen verdünnte, schied sich das Amid als krystallinischer Niederschlag ab, den ich sofort durch Absaugen von der sauren Flüssigkeit trennte und noch feucht in einem Gemisch von Alkohol und Äther in der Wärme löste. Nach dem Abdestilliren des Äthers und Verdunsten des Alkohols im Vacuum blieb das Amid als gelbbraune krystallinische Masse zurück.

Die Ausbeute an diesem allerdings noch nicht reinen Productc betrug 60—70% des angewendeten Cyanides.

Geringe Mengen derselben Substanz sind in der schwefelsäurehältigen, vom Niederschlage abgesaugten Flüssigkeit enthalten und können ihr durch Schütteln mit Äther entzogen werden. Der Äther lässt eine ölige, heftig nach Buttersäure und Butyrylcyanid riechende Flüssigkeit zurück, aus der nach dem Verdunsten der Buttersäure das Amid auskrystallisirt.

Das gesammelte Rohproduct wird zunächst aus siedendem Chloroform umkrystallisirt.

Die hiebei von dem auskrystallisirten Amide abgegossene Chloroformlösung lässt nach dem Verdunsten des Chloroforms neben geringen Mengen des obigen Amides eine schon bei mässiger Wärme sublimirbare Substanz zurück, die durch Äther von dem darin schwer löslichen vorher erwähnten Amid getrennt werden kann. Sie bleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung in Form von grossen, vierseitigen Blättchen zurück, die durch Sublimation und Umkrystallisiren aus Äther

gereinigt wurden. Ihr Schmelzpunkt 107°, welcher auch nach dem Umkrystallisiren aus Benzol gleich hoch blieb, spricht dafür, dass hier das Butyrylformamid (2-Pentanonamid) $CH_3—CH_2—CH_2—CO—CO—NH_2$ vorlag, das nach E. Moritz bei 105—106° schmilzt.[1]

Wegen der zu geringen Quantität, die mir trotz mehrmaliger Darstellung zur Verfügung stand, konnte ich die Substanz, welche offenbar nur einer Nebenreaction ihre Entstehung verdankt, nicht analysiren, ich constatirte aber, dass sie beim mehrstündigen Erwärmen auf dem Wasserbade mit Salzsäure vom specifischen Gewichte 1·1 in eine Ketonsäure übergeht, die mit Äther extrahirt, beim Verdunsten desselben flüssig zurückbleibt, in Wasser sich leicht löst und mit salzsaurem Phenylhydrazin ein Hydrazon liefert, das aus verdünntem Weingeist (1 : 5) mehrmals umkrystallisirt, lange, gelbe Blättchen darstellt, die bei 98° schmelzen. Der Entstehung nach ist dieser Körper das Hydrazon der Butyrylameisensäure (2-Pentanonsäure).

Das, wie oben erwähnt, aus der warmen Chloroformlösung beim Erkalten auskrystallisirende Amid schmilzt nicht scharf, es beginnt bei 150° weich zu werden, wird aber erst bei 162° vollständig flüssig. Erst nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem verdünntem Weingeist, wobei anfangs sauer reagirende Mutterlaugen erhalten wurden und der Schmelzpunkt auffallenderweise sank, bis er bei 150° constant blieb, konnte ich das Amid für rein halten.

Es bildet farb- und geruchlose, unter dem Mikroskop säulenförmige Krystalle, die sich in Wasser, Benzol und Äther in der Kälte schwer, in Alkohol wie in warmem Wasser leicht lösen. Die wässerige Lösung reagirt neutral und gibt mit Kupferacetat keine Fällung. In kalter Kalilauge löst sich das Amid langsam auf und wird beim Ansäuern nicht wieder gefällt.

Das Amid schmilzt bei 150° (uncorr.), höher erhitzt verflüchtigt es sich und gibt ein Destillat, das nach Blausäure

---

[1] L. c. p. 16.

riecht und beim Erkalten nicht mehr erstarrt. Die lufttrockene Substanz erleidet bei 100° keinen Gewichtsverlust.

I. 0·2525 *g* bei 100° getrocknete Substanz gab 0·1766 *g* Wasser und 0·4826 *g* Kohlendioxyd.

II. 0·2057 *g* bei 100° getrocknete Substanz gab 0·1417 *g* Wasser und 0·3934 *g* Kohlendioxyd.

III. 0·2432 *g*, bei 100° getrocknet, gaben nach der v. Asbóth-schen Modification der Kjeldahl'schen Methode 0·0366 *g* Ammoniak.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | | Berechnet für $C_5H_9O_2N$ |
|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | |
| C | 52·13 | 52·16 | — | 52·17 |
| H | 7·77 | 7·65 | — | 7·82 |
| N | — | — | 12·37 | 12·17 |

Zur Ermittlung, ob der Substanz die Formel des einfachen Butyrylformanids (2-Pentanonamid) $C_5H_9O_2N$ oder die doppelte zukomme, wurde eine Moleculargewichtsbestimmung ausgeführt. Da sich nun das Amid nicht unzersetzt destilliren lässt, so habe ich diese Bestimmung nach der Siedemethode im Beckmann'schen Apparate unter Anwendung von vorher mit Natrium gereinigtem Äthylalkohol ausgeführt (Constante, Alkohol = 11·5). Andere indifferente Lösungsmittel vermögen nämlich nur wenig Amid aufzunehmen.

| Gewicht des Lösungsmittels | Gewicht der Substanz | Concentration | Temperatur-erhöhung | Gefundenes Molecular-gewicht |
|---|---|---|---|---|
| 13·89 *g* | 0·2275 | 1·637 | 0·075° | 251 |
| » | 0·4531 | 3·262 | 0·150 | 253 |

Demnach kommt diesem Amid die Formel $C_{10}H_{18}O_4N_2$ zu, für welche das berechnete Moleculargewicht 230 beträgt.

Es liegt somit ein dimoleculares Amid vor.

**Propyltartronsäure (2-Pentanolsäure-2-Methylsäure).**

$$CH_3-CH_2-CH_2-C\begin{cases}COOH\\OH\\COOH\end{cases}$$

Das dimoleculare Amid lässt sich, wie ich nach mehreren Versuchen mit wässerigen und alkoholischen Laugen erkannte, am besten durch Kochen mit einer Lösung von der doppelten Menge Ätzkali in 10 Theilen absoluten Alkohols in das Kalisalz der Säure überführen, welches sich in dem Masse, als die Zersetzung des Amides fortschreitet, auf dem Boden des Kölbchens als gelbes Pulver abscheidet. Dessen Menge nimmt nach sechsstündigem Kochen auf dem Wasserbade nicht mehr wesentlich zu, obwohl selbst dann noch die Ammoniakentwicklung, und somit die Reaction, noch nicht beendigt ist.

Nach dem Erkalten wurde das abgeschiedene Kalisalz auf einem Asbestfilter gesammelt und mit absolutem Alkohol gewaschen.

Das alkoholische Filtrat habe ich nicht mehr weiter verarbeitet, da ich darin neben Buttersäure nur mehr Spuren der Propyltartronsäure auffinden konnte, welche noch mit einer stickstoffhältigen Substanz verunreinigt war und sich nicht vollständig davon trennen liess.

Um aus dem Kalisalze die freie Propyltartronsäure rein zu erhalten, habe ich es zunächst in das Bleisalz übergeführt und dieses mit Schwefelwasserstoff zerlegt.

Zur Bildung des Bleisalzes löste ich das Kalisalz in wenig Wasser, neutralisirte mit einigen Tropfen Essigsäure und versetzte endlich die Lösung mit der zur vollständigen Fällung eben hinreichenden Menge von Bleiacetat. Den voluminösen, amorphen Niederschlag sammelte ich auf einem Filter und trug ihn, noch feucht, in circa 50procentige Essigsäure ein. In der Kälte ist der Niederschlag darin nur wenig löslich, beim anhaltenden Kochen aber geht er zum Theil in Lösung. Wird die heisse Lösung abgegossen und der Rückstand nochmals mit starker Essigsäure gekocht, so wird er endlich vollständig aufgenommen. Die jedesmal heiss filtrirte Lösung scheidet das

Bleisalz grösstentheils schon beim Erkalten krystallinisch ab, der Rest desselben kann, wiewohl weniger rein, erhalten werden, wenn die vom Bleisalze abgegossene Flüssigkeit mit Wasser versetzt und zur Vertreibung der Essigsäure auf dem Wasserbade eingeengt wird.

Das krystallinische Bleisalz ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und kann daher, ohne wesentlichen Verlust, so lange ausgewaschen werden, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirt und mit verdünnter Schwefelsäure nicht sofort getrübt wird.

Zur Gewinnung der freien Säure habe ich das noch feuchte Bleisalz mit wenig Wasser angerührt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die nach mässigem Erwärmen vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure concentrirt. In der endlich syrupdicken Flüssigkeit erschienen wohlausgebildete Krystalle, die, solange noch Flüssigkeit vorhanden war, durchsichtig blieben, nach dem vollständigen Verdunsten aber weiss und opak wurden.

Herr Hermann Graber, Assistent am mineralogischen Institut der deutschen Universität, hat die krystallwasserhältige Säure gefälligst krystallographisch untersucht. Er gibt hierüber Folgendes an:

»Krystallsystem: monoklin.

Form der Krystalle: Nach der *b*-Axe gestreckte, wasserklare Täfelchen, wobei die Tafelfläche theils als Endfläche (001), theils als Querfläche (100) angenommen wurde.

Beobachtete Formen: (001), (100), (110).

Die Krystalle waren durch schlechte Beschaffenheit der Flächen zu einer Messung mittelst des Goniometers nicht tauglich; dagegen konnten die Winkel, welche die Tracen der einzelnen Flächen einschliessen, unter dem Mikroskop gemessen werden.

Die Winkelwerthe — Winkel der Zonen [100.001] und [110.001] — betragen:

$$110:\bar{1}10 = 57\cdot4°$$
$$100:110 = 66\cdot3°$$

Auf 001 wurde das Austreten einer optischen Axe und der positiven Mittellinie c beobachtet.

Die optische Axe tritt nach vorne, die Mittellinie nach hinten aus.

Dispersion $\rho < v$ um c.

Der Abstand der Axe von der Normalen auf 001 beträgt, gemessen mit dem Ocularmikrometer von Fuess,

$$v = 16°53'.$$

Der Abstand der Mittellinie von dieser Normalen

$$v' = 15°18'.$$

An den tafelförmigen Krystallen, an denen die Querfläche (100) die Tafelgestalt hervorbringt, wurde hart am Rande des Gesichtsfeldes ebenfalls das Austreten einer optischen Axe wahrgenommen. Die Mittellinie a liegt in diesem Falle gegenüber, aber ausserhalb des Gesichtsfeldes«.

Die noch unverwitterten Krystalle enthalten 1 Molekül Krystallwasser, das im Vacuum bei 40° C. vollständig entweicht.

Noch feuchte Krystalle der Säure wurden zwischen Filtrirpapier gedrückt und eine Stunde an trockener Luft liegen gelassen. 0·3149 *g* dieser lufttrockenen Substanz gaben, bei 45° C. im Vacuum getrocknet, 0·2831 *g* Rückstand.

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_{10}O_5+H_2O$ |
|---|---|---|
| Krystallwasser....... | 10·09% | 10·00% |

0·2831 *g* im Vacuum bei 45° getrocknete Säure gab 0·4589 *g* Kohlensäure und 0·1590 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_{10}O_5$ |
|---|---|---|
| C.......... | 44·21 | 44·44 |
| H......... | 6·2 | 6·17 |

Die lufttrockene Säure schmilzt bei 52—56° C. im Krystallwasser und beginnt schon bei 105° C. unter Gasentwicklung sich zu zersetzen.

Die durch Trocknen im Vacuum bei 45° vom Krystallwasser befreite Säure schmilzt scharf bei 122° unter gleichzeitiger Gasentwicklung und Zersetzung.

In Wasser und Alkohol ist die Säure leicht löslich, auch in Äther löst sich die bei 45° getrocknete Säure leicht und vollständig auf, die krystallwasserhältige hingegen geht mit Äther übergossen nur zum Theil in Lösung, der Rest bleibt als syrupdicke Flüssigkeit zurück. Eine Lösung von 1 Theil krystallwasserhältiger Säure in 10 Theilen Wasser gibt:

mit Kupfersulfatlösung (1:10) eine bläulich-weisse amorphe Fällung, die durch Erwärmen scheinbar gelatinös wird, dabei aber aus feinen Nadeln besteht;

mit Kupferacetat (1:13) einen voluminösen Niederschlag, der sich im überschüssigen Kupferacetat besonders beim Erwärmen auflöst;

mit Baryumacetat (1:3) einen amorphen Niederschlag, der nach kurzem Erwärmen krystallinisch wird;

mit Zinkacetat (1:3) keine Fällung;

mit Bleiacetat (1:12) einen amorphen Niederschlag, der beim Erwärmen krystallinisch wird, sich beim Kochen mit starker Essigsäure auflöst und dann beim Erkalten, wenn nicht allzu viel Essigsäure verwendet wurde, in Form dünner Nadeln sich abscheidet.

Bleisalz. Das aus heisser Essigsäure krystallisirte Bleisalz, welches, wie vorher erwähnt, zur Darstellung der freien Säure diente, stellt unter dem Mikroskop haarfeine Nadeln dar, die sich in kaltem Wasser so schwer lösen, dass das beim Auswaschen mit Wasser ablaufende Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure nicht sofort eine Trübung zeigt. Es ist wegen dieser Schwerlöslichkeit in Wasser und der selbst in starker Essigsäure geringen Löslichkeit für die Propyltartronsäure charakteristisch.

Das Salz enthält lufttrocken kein Krystallwasser.

I. 0·3203 *g* bei 100° getrocknetes Salz gab 0·2336 *g* Kohlensäure und 0·0660 *g* Wasser.

II. 0·3115 *g* lufttrockenes Salz verloren, bei 120° getrocknet, nur 0·0016 *g* Wasser und gaben 0·2545 *g* Bleisulfat.

In 100 Theilen:

| | Gefunden I. | Gefunden II. | Berechnet für $C_6H_8O_5Pb$ |
|---|---|---|---|
| C | 19·88 | — | 19·62 |
| H | 2·28 | — | 2·18 |
| Pb | — | 56·10 | 56·40 |

Die Propyltartronsäure spaltet, wie ihre niederen Homologen, schon beim Schmelzen Kohlendioxyd ab; dieser Zerfall tritt bei der wasserhältigen Säure um mehrere Grade früher ein als bei der vorher getrockneten.

Analog den anderen Tartronsäuren muss hiebei aus dieser Propyltartronsäure die α-Oxyvaleriansäure entstehen. Um diese nachzuweisen und um zu erkennen, ob die Spaltung eine vollständige ist, habe ich Propyltartronsäure in einer Röhre im Luftbade auf 140—150° C. erwärmt und das hiebei abgegebene Kohlendioxyd mittelst eines vom Kohlendioxyd befreiten Luftstromes zunächst durch ein Kölbchen, in dem sich wenig Wasser befand, dann über Chlorcalcium, endlich durch eine vorher gewogene Natronkalkröhre geleitet. Bei circa 130° C. stellte sich eine lebhafte Gasentwicklung ein und gleichzeitig destillirte eine farblose, ölige Flüssigkeit ab.

0·6990 *g* bei 45° im Vacuum getrocknete Säure gab an den Natronkalk 0·1874 *g* Kohlendioxyd ab.

Die Menge des beim Erwärmen abgegebenen Kohlendioxydes betrug 26·81% der Propyltartronsäure, für deren vollständige Spaltung die theoretische Berechnung 27·16% Kohlendioxyd erfordert.

Das ölige Destillat und der geringe braungefärbte flüssige Rückstand wurde, um die beim Erwärmen auf 150° C. voraussichtlich anhydrisirte α-Oxyvaleriansäure in das Hydrat überzuführen, mit Kalilauge im geringen Überschusse gekocht, dann mit Essigsäure neutralisirt und mit Zinkacetat versetzt. Die ziemlich verdünnte Lösung schied erst nach dem Einengen im Vacuum farblose Krystallnadeln ab, die von der Mutterlauge befreit und mit warmem Wasser gelöst wurden. Beim Versuche die Lösung dieses Salzes durch Eindampfen auf dem Wasserbade zur Krystallisation zu bringen, entstand stets, und zwar

zuerst an der Wand des Gefässes, vielleicht in Folge der Bildung eines basischen Salzes, eine Trübung, die es erforderte, ohne Anwendung von Wärme, also im Vacuum über Schwefelsäure zu concentriren.

Bei Menozzi's[1] genauen Angaben über die Eigenschaften der α-Oxyvaleriansäure und ihrer Salze findet sich dieses Verhalten nicht erwähnt, dennoch liegt hier das Zinksalz der α-Oxyvaleriansäure vor, da die Krystallform damit übereinstimmt, und ausserdem eine Zinkbestimmung des lufttrockenen Salzes auf die von Menozzi gefundene Zusammensetzung des Zinksalzes hinweist.

0·2943 *g* lufttrockenes Salz gaben nach der Fällung mit Natriumcarbonat und nach dem Glühen des Niederschlages 0·0720 *g* Zinkoxyd.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $Zn(C_5H_9O_3)_2+2H_2O$ |
|---|---|---|
| Zn...... | 19·62 | 19·42 |

## Verseifung des Cyanides aus dem Anhydride der Isobuttersäure.

Die Behandlung des rohen Cyanides mit bei 0° gesättigter Salzsäure führte trotz aller Vorsicht ebenso wie beim normalen Dibutyryldicyanid zu keinem befriedigenden Resultate. Ich zog deshalb zur Amidbildung auch in diesem Falle ein abgekühltes Gemisch von concentrirter Schwefelsäure mit wenig Wasser vor. Dabei machte ich die Beobachtung, dass eine Schwefelsäure gleicher Concentration, wie sie beim Dicyanid des normalen Butyryls angewendet wurde, den grössten Theil des Cyanides ungelöst lässt, dass hingegen ein Säuregemisch, bestehend aus 72 *g* concentrirter Schwefelsäure von 95% mit 4 *g* Wasser, bei mehrstündiger Einwirkung grösstentheils monomoleculares Isobutyrylameisensäureamid liefert, während eine Mischung von 72 *g* concentrirter Schwefelsäure und 8 *g* Wasser grösstentheils dimoleculares Amid entstehen lässt.

[1] Menozzi, Gazetta chim. ital., 14, 16.

Darnach scheint das Diisobutyrylcyanid mit Schwefelsäure starker Concentration in das monomoleculare Cyanid überzugehen und dann dessen Amid zu liefern.

Der hiebei noch mögliche Fall, dass zuerst dimoleculares Amid entstand, welches später durch zu concentrirte Schwefelsäure in einfaches Amid verwandelt wurde, ist, wie ich durch einen Versuch erkannte, wobei ich reines dimoleculares Amid in ganz concentrirter Schwefelsäure löste, beim Verdünnen durch Zugabe von Eis jedoch wieder unverändert zurückerhielt, ausgeschlossen.

Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit den Resultaten von E. Moritz.[1]

Moritz fand nämlich, dass das nach Hübner's Methode nebenher erzeugte dimoleculare Isobutyrylcyanid bei der Behandlung mit concentrirter Salzsäure ein Amid von gleichem Schmelzpunkte (125—126°) liefert, wie das aus dem einfachen Cyanid dargestellte.

Da ich vor Allem die Darstellung des dimolecularen Amides beabsichtigte, um von diesem aus zur entsprechenden Tartronsäure zu gelangen, so verfuhr ich bei der Verseifung auf folgende Art:

Zu dem rohen Cyanid fügte ich, unter guter Kühlung mit Eiswasser, allmälig die doppelte Gewichtsmenge eines gleichfalls gekühlten Gemisches von 72 *g* Schwefelsäure, specifisches Gewicht 1·840, und 8 *g* Wasser. Nach vierstündiger Einwirkung, die durch wiederholtes Schütteln gefördert wurde, hatte sich eine homogene, zähflüssige Masse gebildet. Durch Eintragen von Eisstücken wurde das Diamid abgeschieden, es wurde sogleich abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und dann über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

Die Menge desselben betrug bei bester Ausbeute 50% des Cyanides. Die vom Diamid abgelaufene Flüssigkeit neutralisirte ich beinahe vollständig mit Soda und schüttelte sie mit Äther aus. Der Äther hinterliess ein nach Isobuttersäure riechendes Öl, das nach längerem Stehen an der Luft neben wenig krystallinischem Diamid das Monamid in grossen vierseitigen

---

[1] L. c. p. 14.

Blättchen abschied. Zur Trennung wurde der Rückstand nochmals mit wenig Äther übergossen, wodurch das Monamid in Lösung ging, während das dimoleculare Amid zurückblieb.

Ich befasste mich zunächst mit der Untersuchung des leicht flüchtigen Monamides, das zur vollständigen Reinigung sublimirt, dann nochmals aus Äther umkrystallisirt wurde.

### Isobutyrylameisensäureamid (2 Methyl-3 Butanonamid-4) $(CH_3)_2 = CH—CO—CO—NH_2$.

Das Amid wurde schon von E. Moritz erhalten, jedoch, wie ich schliesse, nicht im reinen Zustande. Der von Moritz beobachtete Schmelzpunkt dieser Substanz liegt um 20° höher als ich für das sicher reine Product constatirte. Die Analyse der Substanz hat Moritz nicht angegeben. Ich habe daher das Amid eingehend untersucht und analysirt.

Es krystallisirt aus Äther in quadratförmigen, farblosen Blättchen, die sich schnell und reichlich in Alkohol, weniger leicht in Äther, Chloroform und kaltem Wasser lösen. In warmem Benzol gelöst, scheidet es sich beim Erkalten fast vollständig aus. Schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade beginnt es zu sublimiren. Der Schmelzpunkt des sublimirten und noch nachträglich aus Benzol umkrystallisirten Amides liegt bei 106—107° C.

Die Elementaranalyse ergab:

I. 0·2801 *g* über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0·5367 *g* Kohlendioxyd und 0·1966 *g* Wasser.

II. 0·2665 *g* lufttrockene Substanz gaben nach der v. Asbóth'schen Modification der Kjeldahl'schen Methode 0·03951 *g* Ammoniak.

In 100 Theilen:

| | Gefunden I. | Gefunden II. | Berechnet für $C_5H_9O_2N$ |
|---|---|---|---|
| C | 52·26 | — | 52·17 |
| H | 7·80 | — | 7·82 |
| N | — | 12·21 | 12·17 |

Wird dieses Amid in kalte Kalilauge eingetragen, so rotirt es darauf, wie Kampfer auf Wasser und löst sich alsbald auf

Die Lösung scheidet nach dem Ansäuern mit Salzsäure allmälig kleine, unter dem Mikroskop rhombenförmige Blättchen ab, die bei 130° schmelzen; werden sie nochmals in Kalilauge gelöst und wieder mit Salzsäure gefällt, so steigt ihr Schmelzpunkt bis 146°. Ich vermuthete anfangs einen Übergang in das später zu beschreibende dimoleculare Amid, das fast bei gleicher Temperatur schmilzt. Jedoch schon der Umstand, dass dieses aus dem einfachen Amid gewonnene Product nach dem Schmelzen beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt, dass es ferner beim Erwärmen auf 120° zum Theil sublimirt, lassen mich an der Verschiedenheit dieser Substanzen nicht zweifeln, da diese Eigenschaften dem später zu erwähnenden Amide fehlen.

Vielleicht liegen hier ähnliche Verhältnisse vor, wie sie neuestens C. A. Bischoff und Walden[1] bei den Aniliden der α-Ketonsäuren genau untersucht haben. Demnach scheint diese bei 146° schmelzende Verbindung — die Analyse und Moleculargewichtsbestimmung konnte ich wegen der unzureichenden Menge nicht ausführen — wenn nicht stereochemische Isomerie[2] vorliegt, eine »bimere Modification«[3] zu sein.

### Isobutyrylameisensäure (2-Methyl-3-Butanon-4-Säure).

Durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade mit Salzsäure vom specifischen Gewichte 1·1 geht das Isobutyrylameisensäureamid glatt in die Isobutyrylameisensäure über. Moritz, der diese Verseifung ebenfalls ausführte, erhielt und analysirte nur ein Gemisch dieser Ketonsäure mit Isobuttersäure.[4]

---

[1] Annalen der Chemie, 279. Bd., S. 76 u. f.

[2] Hält man nämlich mit Nef (Annalen der Chemie, Bd. 270, S. 292) die Constitution der Säureamide durch die Formel $R—C<^{NH}_{OH}$ gegeben, so lassen sich zufolge der Theorie von Hantsch zwei geometrische Isomere

```
R—C—OH      R—C—OH
  ‖           ‖
H—N           N  H
```

voraussehen.

[3] Annalen der Chemie, 279. Bd., S. 177.

[4] E. Moritz hatte diese Säure aus dem Diisobutyryldicyanid durch Verseifung mit Salzsäure dargestellt.

Die von mir durch Ausschütteln mit relativ viel Äther, Trocknen der ätherischen Lösung mit Chlorcalcium erhaltene Säure roch nach dem Abdestilliren des Äthers nicht nach Isobuttersäure, sie löste sich leicht und vollständig in Wasser auf. Zur Bestätigung ihrer Zusammensetzung habe ich nicht die freie Säure, sondern ihr Silbersalz und das Phenylhydrazon analysirt.

Silbersalz. Die wässerige Lösung der freien Säure wurde mit überschüssigem Silbercarbonat bei gelinder Wärme digerirt. Die lauwarm filtrirte Lösung schied beim Erkalten fast rein weisse Krystallkörner ab, die auf einem gehärteten Filter gesammelt, mit wenig Wasser gewaschen und im Dunkeln an der Luft getrocknet wurden.

Das lufttrockene Salz erlitt beim Stehen über Schwefelsäure keinen Gewichtsverlust, es enthält, wie auch die Analyse zeigt, kein Krystallwasser.

0·3042 *g* lufttrockenes Salz gaben 0·3000 *g* Kohlendioxyd, 0·0869 *g* Wasser und 0·1472 *g* Silber.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_5H_7O_3Ag$ |
|---|---|---|
| C.......... | 26·89 | 26·91 |
| H ......... | 3·17 | 3·14 |
| Ag ........ | 48·38 | 48·43 |

Das Silbersalz löst sich in kaltem Wasser schwer, in warmem leicht auf, die Lösung wird beim Kochen nicht reducirt, auch auf Zusatz von Ammoniak tritt keine Reduction ein; diese wird erst bemerkbar, wenn man der ammoniakalischen Lösung einen Tropfen Kalilauge zusetzt.

Die durch Fällung einer warmen Lösung des Silbersalzes mit Salmiak erhaltene neutrale Lösung des Ammonsalzes dieser Säure gab weder mit Baryumacetat, noch mit Kupfersulfat eine Fällung, Barytwasser erzeugt erst nach dem Kochen eine leichte Trübung. Eisenchlorid erzeugt eine braune Färbung, die beim Erwärmen in grün übergeht und beim Erkalten erblasst. Eisenvitriol bewirkt eine schwache Gelbfärbung.

**Phenylhydrazinisobutyrylameisensäure.**

Die wässerige Lösung der freien Säure gibt mit einer warmen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin sofort eine reichliche Ausscheidung eines schwefelgelben, krystallinischen Niederschlages, der nach dem Erkalten filtrirt, gewaschen und mehrmals aus verdünntem Weingeist (1 : 2) umkrystallisirt wurde.

Das Product stellt unter dem Mikroskop lange schwefelgelbe Krystallnadeln dar, die bei 129° unter Gasentwicklung schmelzen.

0·2799 *g* lufttrockene Substanz gaben 33·9 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 18·8° und 740·9 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O_2$ |
|---|---|---|
| N ........ | 13·63 | 13·59 |

Als ich diese Säure, um ihren Äthylester zu bilden, mit 15procentiger alkoholischer Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmte, spaltete sich, wie alsbald nachgewiesen werden konnte, Kohlensäure ab. Nach vierstündigem Erwärmen war die Flüssigkeit dunkelbraunroth gefärbt und schied beim Verdünnen mit Wasser, wobei sich ein auffallend fäcalartiger Geruch bemerkbar machte, ölige dunkle Tropfen ab, die nicht krystallinisch erstarrten. Um das eigenthümlich riechende Product zu isoliren, destillirte ich zunächst den Alkohol ab und leitete dann Wasserdampf durch. Mit den Wasserdämpfen gingen ölige Tropfen über, die schon im Kühler krystallinisch erstarrten. Das auf einem Filter gesammelte Destillationsproduct wurde über Schwefelsäure getrocknet. Eine unmittelbar entnommene Probe schmolz bei 85°. Durch Umkrystallisiren aus Ligroin stieg der Schmelzpunkt auf 94°. Nach dem Geruch, dem Aussehen, den qualitativen Reactionen und dem Schmelzpunkt muss ich den Körper für Skatol halten. Ich führte zum Vergleich dieselben Reactionen mit synthetischem Skatol aus. Aus folgender Zusammenstellung geht deren Übereinstimmung hervor.

| Destillationsproduct nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin. | Synthetisches Skatol. |
|---|---|
| Farblose Blättchen von fäcalartigem Geruch. | Glänzende, farblose Blättchen von fäcalartigem Geruch. |
| Schmelzpunkt 94°. | Schmelzpunkt 95°. |
| Ein Fichtenspan, mit der heissen weingeistigen Lösung imprägnirt, wird nach dem Befeuchten mit rauchender Salzsäure kirschroth, wird aber nicht violett. | Der Fichtenspan färbt sich bei gleicher Behandlung kirschroth, wird aber bald violett gefärbt. |
| Eine mit Kaliumnitrit versetzte Lösung in Essigsäure erleidet auf Zusatz von Wasser eine gelblichweisse Trübung. | Eine mit Kaliumnitrit versetzte Lösung in Essigsäure wird beim Verdünnen weisslich getrübt. |
| Die Lösung in stark verdünntem Weingeist wird durch Eisenchlorid und Chlorwasser milchig getrübt. | Die Lösung in stark verdünntem Weingeist gibt mit Eisenchlorid und Chlorwasser eine gelblichweisse Trübung. |

Die Bildung von Skatol lässt sich bei der Zusammensetzung des Ausgangsproductes nicht gut erklären, da dieser Körper weder eine Methyl-, noch Methylengruppe dem Carbonyl benachbart enthält, also die für die Indolbildung nach E. Fischer geeignete Constitution nicht besitzt, es müsste denn sein, dass in diesem Falle sich statt Ammoniak Methylamin abspaltet und Skatol nach folgender Gleichung entstände.

$$C_6H_5{-}N_2H_2{-}\underset{\diagdown\atop COOH}{C}{-}CH\Big\langle{CH_3 \atop CH_3} = C_6H_4\Big\langle{C{-}CH_3 \atop NH}\Big\rangle CH + CO_2 + CH_3NH_2$$

Da ich übrigens aus 5 *g* der Phenylhydrazinsäure nicht einmal die zu einer Analyse hinreichende Menge an reiner Substanz erhielt, verläuft die Reaction jedenfalls nicht glatt.[1]

[1] Um sicher zu erkennen, ob hier wirklich Skatol vorliegt, beabsichtige ich, das Phenylhydrazon des Isobutylaldehyds auf analoge Art zu behandeln.

## Dimoleculares Isobutyrylameisensäureamid.

Das nach der Verseifung des rohen Cyanides durch Eiswasser gefällte Product wurde nach dem Trocknen, um etwa mitgefälltes einfaches Amid zu entfernen, mehrmals mit wenig Äther verrührt und von der ätherischen Lösung durch Filtriren getrennt. Proben des Productes zeigten keinen scharfen Schmelzpunkt. Bei 150° wurde die Substanz weich und war erst bei 168° vollkommen flüssig. Durch einmaliges Umkrystallisiren des Rohproductes aus heissem verdünntem Weingeist sank der Schmelzpunkt auf 155° und blieb erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel bei 148° constant. Die hiebei erhaltenen Krystalle schienen unter dem Mikroskop vollkommen gleichartig und bildeten farblose sechsseitige Blättchen.

Die Substanz ist in kaltem Wasser und Äther schwer, in Alkohol und heissem Wasser leicht löslich. Beim Erwärmen sublimirt sie nicht, sondern schmilzt endlich, vermuthlich unter Zersetzung, da die geschmolzene Substanz beim Erkalten nicht mehr erstarrt und nach Blausäure riecht. Von kalter Kalilauge wird sie allmälig gelöst, durch Ansäuern aber daraus nicht mehr gefällt.

Da die Substanz sich vollkommen analog verhielt wie das aus dem normalen Buttersäureanhydrid gewonnene dimoleculare Amid, so hielt ich die Bestimmung des Moleculargewichtes für überflüssig.

Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet erlitt die lufttrockene Substanz keinen Gewichtsverlust.

0·2825 *g* gaben 29·8 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 16·3° und 733 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_5H_9O_2N$ |
|---|---|---|
| N....... | 11·82 | 12·17 |

## Isopropyltartronsäure (2-Methyl-3, 4-Butanolsäure-3-Methylsäure)

$$(CH_3)_2{=}CH{-}C\begin{cases}COOH\\OH\\COOH\end{cases}$$

Beim Versuche das dimoleculare Amid durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in die entsprechende Tartronsäure überzuführen, zeigte sich eine kaum wahrnehmbare Gasentwicklung. Die wenigen hiebei entweichenden Gasblasen trübten allerdings vorgelegtes Kalkwasser.

Ich konnte demnach hoffen, durch Verseifen mit Salzsäure schneller als dies mit alkoholischer Kalilauge erreichbar ist, zur gesuchten Säure zu gelangen und wandte folgendes Verfahren an.

Das reine dimoleculare Amid erwärmte ich mit Salzsäure vom specifischen Gewichte 1·1 fünf Stunden hindurch auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten schüttelte ich die nur wenig verdünnte klare Lösung unmittelbar wiederholt mit Äther aus. Die ätherischen Lösungen hinterliessen nach dem Trocknen mit geschmolzenem Chlorcalcium beim Abdestilliren des Äthers einen zunächst öligen Rückstand, der stark nach Isobuttersäure roch, nach eintägigem Stehen im offenen Gefässe aber zu langen, Eisblumen ähnlichen Krystallen erstarrte. Zur vollständigeren Entfernung der Isobuttersäure wurde der Rückstand in wenig Wasser gelöst und die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure und Kalk verdunstet.

Zur Reinigung wurde die Säure nach dem Neutralisiren durch Ammoniak mit Kupfersulfatlösung gefällt. Es entstand hiedurch ein voluminöser, zunächst amorpher Niederschlag, der nach Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure beim Erwärmen krystallinisch wurde und unter dem Mikroskop haarfeine Nadeln darstellte. Das Salz wurde abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen.

Ein Theil des krystallinischen Niederschlages wurde, um das Kupfersalz für die Elementaranalyse vollständig zu reinigen, durch Kochen mit starker Essigsäure gelöst. Da diese Lösung beim Erkalten das Salz nicht wiederum ausschied, so wurde die Essigsäure grösstentheils auf dem Wasserbade vertrieben

und das hiedurch ausgeschiedene Salz gesammelt und mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen. Die Analyse ergab, dass das Salz ein basisches war, welches nach dem Trocknen bei 100° noch ein Molekül Krystallwasser enthielt.

0·2553 *g* bei 100° getrocknetes Salz gab 0·2485 *g* Kohlendioxyd, 0·0856 *g* Wasser und 0·1098 *g* Kupferoxyd.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_7O_5Cu1^1/_2 + H_2O$ |
|---|---|---|
| C ..... | 26·5 | 26·47 |
| H ..... | 3·72 | 3·31 |
| Cu .... | 35·2 | 34·91 |

Die Hauptmenge des krystallinischen Kupfersalzes wurde noch feucht in sehr verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung zur Gewinnung der freien Isopropyltartronsäure mehrmals mit Äther geschüttelt. Die mit Chlorcalcium getrockneten ätherischen Ausschüttelungen hinterliessen nach dem Abdestilliren des Äthers, das bei möglichst niederer Temperatur bewirkt wurde, die freie Säure zunächst noch flüssig. Beim Verdunsten der letzten Spuren des Äthers erstarrte aber der Rückstand vollständig zu einer geruchlosen Krystallmasse. Sie wurde in wenig Wasser gelöst und die Lösung nach dem Filtriren, zur Krystallisation, an einen warmen Ort gestellt.

So erhielt ich die Säure in Form von durchsichtigen Krystallkörnern, die unter dem Mikroskop meist abgerundete Flächen zeigten, sie schmelzen bei 149° unter gleichzeitiger stürmischer Gasentwicklung. Die lufttrockene Säure enthält kein Krystallwasser, sie erlitt im Vacuum über Schwefelsäure keinen wesentlichen Gewichtsverlust.

0·3161 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet gaben 0·5139 *g* Kohlendioxyd und 0·1761 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_{10}O_5$ |
|---|---|---|
| C ....... | 44·31 | 44·44 |
| H ...... | 6·19 | 6·17 |

Silbersalz. Die mit Ammoniak neutralisirte Säurelösung gibt mit Silbernitrat sofort einen weissen amorphen Niederschlag, der nach gelindem Erwärmen oder bei tagelangem Stehen krystallinisch wird und unter dem Mikroskop betrachtet lange, zugespitzte Blättchen darstellt. Der krystallinische Niederschlag wurde auf einem gehärteten Filter gesammelt, mit kaltem Wasser bis zum Ausbleiben der Reaction auf Salpetersäure gewaschen und im Dunkeln an der Luft getrocknet. Das lufttrockene Salz ist wenig lichtempfindlich und bleibt auch beim Trocknen bei 100°, wodurch es nicht an Gewicht abnimmt, noch vollkommen weiss.

0·2964 *g* lufttrockenes Salz gab 0·2075 *g* Kohlendioxyd, 0·0590 *g* Wasser und 0·1701 *g* Silber.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_8O_5Ag_2$ |
|---|---|---|
| C ........ | 19·09 | 19·15 |
| H ........ | 2·21 | 2·13 |
| Ag ....... | 57·39 | 57·45 |

Die wässerige Lösung der freien Säure (1 Theil Säure in 10 Theilen der Lösung) gibt:

mit Kupfersulfatlösung (1 : 10) einen voluminösen amorphen Niederschlag, der beim Erwärmen krystallinisch wird, dabei aber gelatinös aussieht;

mit Kupferacetat (1 : 3) einen amorphen Niederschlag, der sich im überschüssigen Kupferacetat auflöst;

mit Bleiacetat (1 : 4) einen amorphen, in überschüssigem Bleiacetat löslichen Niederschlag. Der amorphe Bleiniederschlag bleibt auch nach dem Erwärmen amorph, wird aber krystallinisch, wenn man nach Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure zum Kochen erhitzt;

mit Baryumchlorid (1 : 5) entsteht auch nach längerer Zeit kein Niederschlag, nach Zusatz von wenig Ammoniak scheidet sich sofort ein amorpher Niederschlag ab, der nach einiger Zeit krystallinisch wird;

mit Silbernitrat entsteht ebenfalls erst nach theilweisem Neutralisiren mit Ammon ein bald krystallinischer Niederschlag, der auch in heissem Wasser schwer löslich ist.

### α-Oxyisovaleriansäure (2-Methyl-3-Butanol-4-Säure)
### $(CH_3)_2 = CH—CH(OH)—COOH$.

Wird die lufttrockene Isopropyltartronsäure auf 150° also bis zu ihrem Schmelzpunkte erhitzt, so tritt ein vollständiger Zerfall in Kohlendioxyd und α-Oxyisovaleriansäure ein.

0·4394 *g* Isopropyltartronsäure gaben beim Erhitzen auf 150—155° im Luftstrome 0·1164 *g* Kohlendioxyd ab, das ist 26·49%, während nach der theoretischen Berechnung bei der vollständigen Spaltung in Kohlensäure und α-Oxyisovaleriansäure 27·1% Kohlendioxyd austreten sollten.

Zur Identificirung der α-Oxyisovaleriansäure wurde der zum Theil krystallinisch erstarrte Rückstand mit Barytwasser gekocht und der überschüssige Baryt durch Einleiten von Kohlensäure gefällt. Nach dem Einengen des Filtrates schied sich beim freiwilligen Verdunsten ein undeutlich krystallinisches Salz aus, das zwischen Papier abgepresst und endlich lufttrocken analysirt wurde.

Das Salz enthält lufttrocken nach dem Ergebnisse der Barytbestimmung 2 Moleküle Krystallwasser, von denen 1½ Moleküle bei 100° entweichen, während der Rest selbst bei 170° noch nicht vollständig abgegeben wird. Beim Erhitzen auf 190° trat unter Bräunung eine Zersetzung des Salzes ein.

0·3246 *g* lufttrockenes Salz verloren bei 100° 0·0212 *g* Wasser und gaben 0·1850 *g* Baryumsulfat.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $(C_5H_9O_3)_2Ba+2H_2O$ |
|---|---|---|---|
| Krystallwasser.... | 6·53 | $1^1/_2 H_2O$ ... | 6·78 |
| Ba............. | 33·52 | | 33·66 |

Aus dem Barytsalze wurde durch Fällung mit verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln des Filtrates die Säure aufgenommen, welche beim Verdunsten der vorher mit Chlorcalcium getrockneten, ätherischen Lösung schön krystallisirt zurückbleibt. Eine Probe des Rückstandes schmolz bei 82°. Nach dem Lösen in Wasser schieden sich beim Verdunsten tafelförmige Krystalle ab, deren Schmelzpunkt bei 83° lag.

Die Lösung des Barytsalzes schied mit Kupferacetat versetzt, nach einiger Zeit durchsichtige, hellgrüne Krystalle ab, die unter dem Mikroskop wohlausgebildete rechteckige Tafeln darstellten.

Diese Eigenschaften stimmen vollständig überein mit denen der α-Oxyisovaleriansäure.

Es erleidet somit auch diese Säure bei höherer Temperatur die für alle Tartronsäuren typische Zersetzung in Kohlendioxyd und eine Säure der Glycolsäurereihe.

---

Die vorliegende Untersuchung führte zu zwei neuen Gliedern der Tartronsäurereihe, die nun vom Anfangsgliede $C_3H_4O_5$ bis $C_6H_{10}O_5$, den beiden Propyltartronsäuren vollständig ist.[1] Von den noch höheren Homologen ist nur noch die Isobutyltartronsäure bekannt, welche Guthzeit[2] aus dem Isobutylchlormalonsäureester durch die Einwirkung von concentrirter Kalilauge erhielt.

Da die normale Valeriansäure und noch mehr ihr Anhydrid zu kostspielig sind und auch die Anhydride höherer Fettsäuren schwer zu gewinnen sind, so verlasse ich mit den vorliegenden Versuchen, aus dimolecularen Säurecyaniden Tartronsäuren zu gewinnen, das Gebiet der einbasischen Fettsäuren und beabsichtige demnächst Anhydride aromatischer Säuren und später noch Anhydride zweibasischer Säuren[3] überhaupt in analoger Weise zu prüfen.

Wenn schon an sich diese Spaltung der dimolecularen Säurecyanide als neue Methode zur Darstellung von Tartronsäuren werthvoll ist, so gewinnt sie noch dadurch erhöhte Bedeutung, dass sie einigen Aufschluss über die Constitution der dimolecularen Säurecyanide gewährt.

[1] Als Methyltartronsäure hat jedenfalls die zuerst von Schmöger dargestellte Isoäpfelsäure zu gelten; nicht aber die von Böttinger als Methyltartronsäure bezeichnete Verbindung, die nach den Untersuchungen von Dr. M. Pusch, Arch. d. Pharm., Bd. 232, S. 212 wahrscheinlich überhaupt keine Oxyisobernsteinsäure ist.

[2] Annalen der Chemie, Bd. 209, S. 237.

[3] Vielleicht gelingt es durch diese Reaction vom Anhydride der Bernsteinsäure und ihrer Homologen aus zu einer isomeren Citronensäure und deren höheren Homologen zu gelangen.

Herr Bouveault[1] bringt schon auf Grund der Tartronsäurebildung allein die dimolecularen Säurecyanide in nahe Beziehung zu den von ihm und Hanriot untersuchten, durch Ernst v. Meyer aber erst vollständig erforschten dimolecularen Alkylcyaniden.

Seine für die dimolecularen Säurecyanide aufgestellte Constitutionsformel lässt sie als Oxime eines α-Diketons erscheinen.

$$\begin{array}{l} R{-}CO{-}C{=}N \\ \qquad\quad\;\; | \quad\; | \\ \qquad\; R{-}C{-}O \\ \qquad\quad\;\; | \\ \qquad\quad CN \end{array}$$

Diese Constitutionsformel lässt zwar die von mir aufgefundene Spaltung in Tartronsäuren und Fettsäuren erklären;[2] sie steht aber mit den anderen Eigenschaften der dimolecularen Säurecyanide nicht im Einklang; denn es fehlt den dimolecularen Säurecyaniden die für ein Monoxim eines α-Diketons charakteristische Eigenschaft, sich in Laugen mit gelber Farbe zu lösen.

Die dimolecularen Säurecyanide geben kein Dioxim, sie verbinden sich auch nicht mit Phenylhydrazin. Freies Phenylhydrazin bewirkt vielmehr, so wie jede andere Base eine Spaltung in Blausäure und das entsprechende Fettsäureradical, welches mit Phenylhydrazin fast in theoretischer Menge als Hydrazid abgeschieden wird.[3]

---

[1] Bull. Soc. Chim. (3), 9, 576–578.

[2] Die Chemiker-Zeitung, Jahrg. 1894, Nr. 79, S. 1513 referirt über einen von mir in der chemischen Section der 66. Naturforscherversammlung in Wien in Bezug auf diesen Gegenstand gehaltenen Vortrag, dass ich die Formel Bouveault's wegen der Tartronsäurebildung für unzulässig halte. Aber gewiss nicht deshalb, sondern wegen der oben folgenden Gründe hielt ich die Formel für unrichtig. Vide Tagblatt der Naturforscherversammlung Nr. 2, S. 77.

[3] Ausser den Versuchen über die Zersetzung der dimolecularen Cyanide durch Basen, welche ich gelegentlich der Untersuchung des Dipropionyldicyanides ausführte (Monatshefte für Chemie, Bd. 14, S. 123), studirte ich auch noch die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak. 0·9181 *g* Diacetyldicyanid wurde in absolutem Alkohol gelöst und dazu 0·1131 *g* $NH_3$ durch Hinzugiessen von titrirtem alkoholischem Ammoniak gebracht. Es entspricht dies 1 Molekül $NH_3$ gegenüber 1 Molekül $(CH_3{-}CO{-}CN)_2$. Nach längerer

Ferner wurde niemals bei der Verseifung mit Säuren unter den dabei entstandenen Salzen Hydroxylamin aufgefunden.

Von anderen denkbaren Constitutionsformeln sind auch jene ausgeschlossen, welche ein freies Hydroxyl supponiren. da weder Phosphortrichlorid, noch Acetylchlorid damit reagiren.

Diacetyldicyanid nämlich löst sich in beiden Flüssigkeiten beim Erwärmen, ohne Gasentwicklung, auf und krystallisirt beim Erkalten ohne Änderung des Aussehens und des Schmelzpunktes wieder aus.

Die dimolecularen Säurecyanide enthalten sämmtlichen Stickstoff noch als Cyan gebunden.[1] Beide Cyangruppen werden beim Vermischen einer ätherischen Lösung des Dicya-

---

Einwirkung wurde destillirt. Dabei ging zunächst Blausäure, Alkohol und unverändertes Diacetyldicyanid über, bis das Thermometer auf 215° stieg, von da an destillirte Acetamid, das durch seinen Geruch, Schmelzpunkt (nach dem Trocknen über Schwefelsäure) 81°, durch die Bildung von Essigsäure nach dem Erwärmen mit Schwefelsäure, durch die Bildung von Ammoniak beim Kochen mit Kali, endlich durch die Fähigkeit, frisch gefälltes Quecksilberoxyd zu lösen, sicher nachgewiesen wurde. Die Menge des Acetamides betrug 0·218 *g*, während obige Ammonmenge zur Bildung von 0·3932 *g* führen sollte. Da jedoch bei der Destillation ein Verlust an diesem flüchtigen Product unvermeidlich ist, so ist anzunehmen, dass alles Ammoniak nur zur Acetamidbildung verwendet wurde.

Die Reaction verlief daher nach der Gleichung

$$2(CH_3COCN)_2+2NH_3 = 2CH_3-CONH_2+2HCN+(CH_3-CO-CN)_2.$$

Bei einem anderen Versuche liess ich einen grossen Überschuss von Phenylhydrazin auf Diacetyldicyanid in ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur einwirken.

0·7937 *g* Diacetyldicyanid und 2·5 *g* Phenylhydrazin gaben nach mehrtägigem Stehen 1·432 *g* *s*-Acetylphenylhydrazin vom Schmelzpunkte 128·5°, während die Berechnung unter Annahme folgenden Processes 1·725 *g* *s*-Acetylphenylhydrazin verlangt.

$$(CH_3-CO-CN)_2+2C_6H_5-NHNH_2 = 2C_6H_5-NH-NHCOCH_3+2HCN.$$

[1] Eine ätherische Lösung von 1·1867 *g* Diacetyldicyanid wurde mit 1·9261 *g* Ätzkali, durch Zufliessenlassen einer titrirten alkoholischen Kalilauge, vermischt; alsbald schied sich bei gewöhnlicher Temperatur Cyankalium ab, das nach eintägigem Stehen im verschlossenen Gefässe abfiltrirt, mit Äther gewaschen und nach der Lösung in Wasser mit Silbernitrat versetzt wurde. Die Menge des gewogenen Cyansilbers betrug 2·0394 *g*, während die Theorie bei vollständiger Abspaltung von Blausäure 2·305 *g* berechnen lässt.

nides mit alkoholischem Kali schon in der Kälte als Cyankalium abgespalten.

Der Zerfall des Diacetyldicyanides mit concentrirter Salzsäure in Essigsäure und Methyltartronsäure ist so vollständig, dass die Menge der freien Essigsäure, welche nach der Entfernung der Salzsäure mit Silbersulfat durch Destillation abgeschieden wurde, mehr als zwei Drittel der theoretischen Menge betrug, während anderseits an Methyltartronsäure 85% der berechneten Menge erhalten wurden.[1]

Die Resultate meiner Versuche führen zur Einsicht, dass die dimolecularen Säurecyanide Säureester eines vielleicht für sich nicht existenzfähigen Alkohols sind, welcher an seinem Endkohlenstoff neben dem Hydroxyl noch zwei Cyangruppen trägt.

$$R—C \begin{cases} O—CO.R \\ CN \\ CN \end{cases}$$

Durch Behandlung mit Schwefelsäure, die wenig mit Wasser verdünnt ist, werden, wie ich bei den Dibutyryldicyaniden fand, zuerst die Cyangruppen in die Carbamidogruppen verwandelt, und erst beim Kochen mit Säuren findet vollständige Verseifung unter gleichzeitiger Abspaltung der Fettsäure statt. Der Vorgang, durch welchen bei der Einwirkung von Cyankalium auf die Säureanhydride dimoleculare Cyanide obiger Constitution sich bilden, lässt sich durch folgende Reactionsgleichungen erklären.

In der ersten Phase bildet sich einfaches Acetylcyanid,

$$\left.\begin{matrix} CH_3—CO \\ CH_3—CO \end{matrix}\right\rangle O + KCN = CH_3—COOK + CH_3—CO—CN,$$

welches nach der Addition von Cyankalium nach der Gleichung:

$$CH_3—CO—CN + CNK = CH_3—C \begin{cases} OK \\ CN \\ CN \end{cases}$$

wieder auf das Anhydrid nach folgender Gleichung wirkt:

---

[1] Monatshefte für Chemie, Bd. 13, S. 839.

$$CH_3-C\begin{cases}OK\\CN\\CN\end{cases} + \begin{matrix}CH_3-CO\\CH_3-CO\end{matrix}\Big\rangle O =$$
$$= CH_3-COOK + CH_3-C\begin{cases}O-COCH_3.\\CN\\CN\end{cases}$$

Obige Constitutionsformel der dimolecularen Säurecyanide widerspricht allerdings der von Claus aufgestellten und noch in die neueste Auflage von Beilstein's geschätztem Handbuch aufgenommenen Regel, dass nicht mehr als eine Cyangruppe an dasselbe Kohlenstoffatom angelagert werden kann; dennoch halte ich diese Formel aufrecht, umsomehr als die Giltigkeit der von Claus aufgestellten Regel durch die Existenz des Malonitrils und des Amidomalonitrils ohnedies sehr in Frage gestellt ist.

Für die Giltigkeit der Formel spricht ferner der Umstand, dass die Säureester einzelner Cyanhydrine sich durch gute Krystallisationsfähigkeit auszeichnen; erst jüngst wurde in Weidel's Laboratorium von F. Pollak durch die Einwirkung von Blausäure auf Glyoxal ein Cyanhydrin — Mesoweinsäurenitril — erhalten, dessen Acetat gut krystallisirt.[1]

---

Die Beschaffung des Materiales zur vorstehenden und zu der ihr vorangegangenen Untersuchung[2] wurde mir durch eine Subvention von Seite der »Gesellschaft zur Förderung deutscher Wissenschaft, Kunst und Literatur in Böhmen« erleichtert, wofür ich gelegentlich der Publication dieser Abhandlung meinen ergebensten Dank ausdrücke.

[1] Monatshefte für Chemie, Bd. XV, S. 475.
[2] Monatshefte für Chemie, Bd. XIV, S. 120.

## XXVII. SITZUNG VOM 13. DECEMBER 1894.

Der Secretär legt den 61. Band (Jahrgang 1894) der Denkschriften, ferner die aus denselben veranstaltete Collectiv-Ausgabe der Berichte der Commission für Erforschung des östlichen Mittelmeeres (III. Reise) vor.

Herr Prof. Dr. Anton Fritsch in Prag übermittelt die Pflichtexemplare des III. Heftes zum III. Bande (in der Reihe Heft XI) seines mit Unterstützung der kaiserlichen Akademie herausgegebenen Werkes: »Fauna der Gaskohle und der Kalksteine der Permformation Böhmens«. *Paleoniscidae.* I. (Mit Taf. 113—122.)

Das w. M. Herr Hofrath Prof. J. Wiesner übersendet eine Abhandlung von Dr. Julius Pohl, Privatdocent an der k. k. deutschen Universität in Prag: »Über Variationsweite der Oenothera Lamarckiana«.

Das w. M. Herr Prof. L. Pfaundler übersendet eine Abhandlung des Herrn Dr. P. Czermak in Graz: »Über die Temperaturvertheilung längs eines dünnen Drahtes, der von einem constanten Strome durchflossen wird«.

Das c. M. Herr Prof. Zd. H. Skraup übersendet folgende zwei Arbeiten aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz:

1. »Über die Affinität einiger Basen in alkoholischer Lösung«, von Prof. Zd. H. Skraup.
2. »Über das Cinchotenin«, von Dr. Florian Ratz.

Das c. M. Herr Prof. G. Goldschmiedt übersendet folgende zwei Arbeiten aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag:

1. »Über das Verhalten des äthylglycolsauren Kalkes bei der trockenen Destillation«, von Dr. Wilhelm Heinrich Gintl.
2. »Über ein Cyanid und eine Carbonsäure des Isochinolins«, von stud. phil. Berthold Jeiteles.

Der Secretär legt eine von Herrn Victor Lutschaunig, Professor der Schiffbaukunde an der k. k. Akademie für Handel und Nautik in Triest, eingesendete Abhandlung vor, betitelt: »Der Mittelpunkt des hydrostatischen Auftriebes«.

Das w. M. Herr Intendant Hofrath F. Ritter v. Hauer überreicht eine Abhandlung des c. M. Herrn Director Th. Fuchs in Wien: »Über die Natur und Entstehung der Stylolithen«.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. L. Boltzmann in Wien überreicht eine vorläufige Mittheilung über eine von ihm und Herrn G. H. Bryan ausgeführte Arbeit: »Über eine mechanische Analogie des Wärmegleichgewichtes zweier sich berührender Körper«.

Herr Dr. Carl Graf Attems in Wien überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: »Die Myriopoden Steiermarks«.

Schliesslich spricht Herr Vicepräsident Prof. E. Suess über den Mond und seine geologische Beschaffenheit.

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Lutschaunig, V., Die Definitionen und Fundamentalsätze der Theorie des Gleichgewichtes schwimmender Körper. Eine kritische Besprechung der Stabilitätstheorie der Schiffe. (Mit 11 Tafeln.) Triest, 1891; 8°.

# Über die Affinität einiger Basen in alkoholischer Lösung

von

**Zd. H. Skraup.**

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

Es schien von Interesse, die Affinitätsgrösse einiger Basen bei homogenem Gleichgewichte in alkoholischer Lösung durch eine andere Methode als die Messung des Leitungsvermögens zu bestimmen, um diese Werthe mit jenen zu vergleichen, die durch Bestimmung des Leitungsvermögens in wässeriger Lösung sich ergeben haben.

Bei Ausschluss von Wasser ist die Wahl der Methode eine beschränkte. So ist z. B. die Einwirkung von Basen auf Ester allgemein nicht anwendbar, da nur Hydroxylbasen verseifend, Ammoniak nicht, sondern amidbildend wirken wird, tertiäre Basen gar nicht, primäre und secundäre schwierig angreifen werden u. s. f.

Es wurde eine optische Methode gewählt, die principiell allgemein anwendbar ist, aus practischen Gründen aber doch auch nicht immer zu Messungen verwendet werden kann. Sie fusst auf der bekannten Thatsache, dass optisch active Basen in alkoholischer Lösung im freien Zustande häufig ein anderes Drehungsvermögen besitzen, als in einer salzartigen Verbindung. Durch Ermittelung der Änderung am Drehungsvermögen, die eintritt, wenn man dem Salze eine andere optisch nicht active Base beimischt, lässt sich die Vertheilung zwischen activer und nicht activer Base feststellen und in einer Versuchsreihe mit verschiedenen Basen, auch deren relative Affinität.

Da nur in wenig Fällen sich die Anforderungen erfüllen, dass active und inactive Base, actives und nichtactives Salz in Alkohol (geschweige denn Äther, Benzol) so weit löslich sind, dass genügende Winkelunterschiede bei reinem activen Salze und Mischung von diesem mit Basen eintreten können, ist, wie angedeutet, diese Methode nur mit einigen Alkaloiden durchführbar.

Ein solches ist das Cinchonidin, von welchem Schuster[1] gefunden hat, dass es sich bei 18°5 in ungefähr der 25fachen Menge Alkohol, also relativ leicht löst, dass es bei einer Concentration von 3·6 und einer Rohrlänge von $l = 5$ eine Ablenkung von 19·216 zeigt, die äquivalente Menge des weit leichter löslichen jodwasserstoffsauren Salzes aber von 16°261, also Bedingungen möglich sind, die einen Winkelunterschied von 2·955 zulassen, der mit Rücksicht auf die gesteigerte Genauigkeit der neueren Polarimeter, wie das von Lippich, hinreicht.

Die erhoffte Genauigkeit ist nun durch einige Umstände unerwartet eingeschränkt worden.

Das Material, das bei den folgenden Versuchen in Verwendung kam, wurde in derselben Weise wie bei Schuster aus mehrfach umkrystallisirtem salzsaurem Cinchonidin ($C_{19}H_{22}N_{20}.HCl+H_2O$) dargestellt. Dass dieselbe Substanz vorlag, geht daraus hervor, dass die Löslichkeit des salzsauren Salzes dieselbe ist, wie die des Schuster'schen Präparates, und dass die freie Base in alkoholischer Lösung auch ganz dasselbe Drehungsvermögen zeigt, wie es Schuster angegeben hat.

Nichtsdestoweniger erwies sich das Drehungsvermögen des Jodhydrates immer anders, und zwar grösser als Schuster angibt, und war überdies bei verschiedenen Präparaten auch ungleich. Schuster hatte (im Winter) bei 18·5 gearbeitet, die diesmaligen Messungen (im Sommer) wurden bei 25° vorgenommen; es war aber leicht nachzuweisen, dass dieser Temperaturunterschied von keinem messbaren Einfluss ist.

Für $l = 3$ und Concentration (auf Alkaloid berechnet) $c = 3·6$ fand ich die Ablenkung im Minimum mit 9°9525, im

[1] Monatshefte 1893, S. 573.

Maximum mit 10°2945. Unter sieben Fällen war sie viermal kleiner wie 10.

In allen Fällen war der Krystallwasser- und Jodgehalt der Theorie entsprechend und qualitativ die Abwesenheit von Chlor nachweisbar.

Worauf also diese recht bedeutenden Differenzen zurückzuführen sind, kann nicht entschieden werden. Es sei noch erwähnt, dass besondere Versuche zeigten, dass bei ein und demselben Präparat ein Unterschied im Drehungsvermögen nicht zu beobachten ist, je nachdem es kalt oder heiss in Alkohol gelöst, die Ablesung gleich oder nach 12—24 Stunden vorgenommen wird.

Dafür liess sich feststellen, dass ein und dasselbe Präparat, trotzdem es in einem sehr gut verschlossenen Gefäss und im Dunkeln aufbewahrt war, mit der Zeit sein Drehungsvermögen vermehrte.

Schuster hatte für das von ihm benützte Präparat für $l = 5$ und der Concentration $c = 5\cdot3878$ anfänglich eine Ablenkung von 16·261 gefunden, nach 5 Monaten aber 16·638; nach einem Jahre fand ich in dem Präparate, das, wie die Analyse zeigte, weder im Wasser noch im Jodgehalt irgend eine Änderung erfahren hatte, unter denselben Bedingungen eine Ablenkung von 17·0791.

Die Differenzen sind jedenfalls viel grösser, als dass man sie Versuchsfehlern zuschreiben könnte.

In Folge des Umstandes, dass das Drehungsvermögen des jodwasserstoffsauren Salzes nicht ganz constant ist, wurde derart verfahren, dass für jede einzelne der unten angeführten Bestimmungen seine alkoholische Lösung (und zwar bei 25°) frisch bereitet und aliquote Antheile mit Alkohol, respective mit alkoholischen Lösungen der Zusätze auf das bestimmte Volum gebracht und von allen Mischungen, also auch der Lösung von reinem Jodhydrat in Alkohol die Drehung ermittelt wurde.

Der Alkohol, der bei den beschriebenen Messungen in Anwendung kam, besass bei 17·5 ein specifisches Gewicht von 0·7920 = 99·4%, nach Beendigung der Arbeit bei 20° ein specifisches Gewicht von 0·795 = 98·6%.

Da die Zunahme im Drehungsvermögen des Salzes erst im Laufe der Arbeit beobachtet wurde, wäre es nicht unmöglich, dass sie auf eine Abnahme der Stärke des Alkohols zurückzuführen ist.

In allen Fällen wurde 8·9753 *g* Jodhydrat mit Alkohol auf 100 $cm^3$ gebracht. Je 30 $cm^3$ wurden entweder mit Alkohol allein oder unter Zusatz der alkoholischen Lösungen der Basen auf 50 $cm^3$ verdünnt und dann im 300 *mm*-Rohr die Ablenkung bestimmt. Die alkoholischen Lösungen der Basen waren entweder halb- oder ganznormal. 3·06 $cm^3$ $^1/_2$ N entsprach einem Zusatz von $^1/_4$, 6·12 $cm^3$ einem Zusatz von $^1/_2$ Mol. u. s. f.

Die Temperatur, bei welcher die Lösungen bereitet, gemischt und dann polarimetrisch untersucht wurden, war stets 25°.

Es wurde sehr häufig festgestellt, dass die Drehung von dem Druck der Verschlussplatten unabhängig ist und dass sie sich beim Stehen der Lösungen bis zu 18 Stunden nicht änderte.

Die Drehung der Base für die äquivalente Concentration und dieselbe Rohrlänge wurde mit 11·5730 bestimmt und in Rechnung gezogen.

### Ammoniak.

| | Drehungszunahme nach Zusatz von |
|---|---|
| Drehung des Salzes . . . . . . . . . 9°9525 | |
| Zusatz von 3·06 $cm^3$ $^1/_2$ N . . . 10·1290 | $^1/_4$ Mol. = 0·1765 |
| » » 6·12 $^1/_2$ » . . . 10·4135 | $^1/_2$ » = 0·4610 |
| Drehung des Salzes . . . . . . . . . . 9·9905 | |
| Zusatz von 9·18 $cm^3$ $^1/_2$ N . . . 10·793 | $^3/_4$ » = 0·8025 |
| Drehung des Salzes . . . . . . . . . . 9·9875 | |
| Zusatz von 6·12 $cm^3$ N . . . . . . 11·039 | 1 » = 1·0515 |
| » » 12·24 N . . . . . . 11·404 | 2 » = 1·4165 |

### Methylamin.

| | Drehungszunahme nach Zusatz von |
|---|---|
| Drehung des Salzes . . . . . . . . . . 10·1795 | |
| Zusatz von 3·06 $cm^3$ $^1/_2$ N . . . 10·422 | $^1/_4$ Mol. = 0·2425 |
| » » 6·12 $^1/_2$ » . . . 10·7745 | $^1/_2$ » = 0·5950 |

| | | Drehungszunahme nach Zusatz von |
|---|---|---|
| Drehung des Salzes | 10·2945 | |
| Zusatz von 9·18 $cm^3$ $^1/_2$ N | 11·0660 | $^3/_4$ Mol. = 0·7715 |
| » » 12·24 $^1/_2$ » | 11·3195 | 1 » = 1·0250 |

Mehr Methylamin konnte nicht zugefügt werden, weil dann fast momentan jodwasserstoffsaures Salz auskrystallisirte; aus demselben Grunde ist auch bei den folgenden Basen nie mehr als 1 Mol. derselben zugemischt worden.

### Trimethylamin.

| | | Drehungszunahme nach Zusatz von |
|---|---|---|
| Drehung des Salzes | 9°9735 | |
| Zusatz von 3·06 $cm^3$ $^1/_2$ N | 10·2385 | $^1/_4$ Mol. = 0·2650 |
| » » 6·12 $^1/_2$ » | 10·4715 | $^1/_2$ » = 0·4980 |
| Drehung des Salzes | 10·0175 | |
| Zusatz von 9·18 $cm^3$ $^1/_2$ N | 10·6705 | $^3/_4$ » = 0·6530 |
| » » 6·12 N | 10·7655 | 1 » = 0·7480 |

### Benzylamin.

| | | Drehungszunahme nach Zusatz von |
|---|---|---|
| Drehung des Salzes | 9·9905 | |
| Zusatz von 3·06 $cm^3$ $^1/_2$ N | 10·2190 | $^1/_4$ Mol. = 0·2295 |
| » » 6·12 $^1/_2$ » | 10·5290 | $^1/_2$ » = 0·5384 |
| » » 9·18 $^1/_2$ » | 10·7485 | $^3/_4$ » = 0·7585 |
| » » 12·24 $^1/_2$ » | 10·9850 | 1 » = 0·9945 |

Die beobachteten Veränderungen im Drehungsvermögen des Salzes, die durch Beimischung der Basen eintreten, lassen sich nicht ohneweiters in Rechnung ziehen, da die Änderung nicht bloss daher kommt, dass ein Theil des Cinchonidinsalzes Säure an die Base abgibt und die äquivalente Menge Cinchonidin frei wird.

So wird die Drehung des jodwasserstoffsauren Cinchonidins durch das gebildete jodwasserstoffsaure Salz der inactiven Base herabgedrückt.

8·9753 *g* JH.Cinchonidin mit Alkohol auf 100 *cm*³ gebracht, je 30 *cm*³ mit *a*: 0·7125 *g* Jodwasserstoff.Benzylamin, beziehungsweise *b*: 0·4836 *g* JH.Methylamin, beziehungsweise *c*: 0·4442 *g* $JH.NH_3$, d. i. für 1 Mol. Cinchonidinsalz $^1/_2$ Mol des anderen Salzes, *d* nur mit Alkohol auf 50 *cm*³ gebracht, zeigten die Ablenkungen:

$$a = 11\cdot8315$$
$$b = 11\cdot8685$$
$$c = 11\cdot8415$$
$$d = 12\cdot3451.$$

Die Erniedrigung ist bei

$$a = 0\cdot5136$$
$$b = 0\cdot4766$$
$$c = 0\cdot5036,$$

also in allen Fällen sehr beträchtlich und von einander wenig verschieden.

Gleichfalls beeinflusst wird die Drehung des Jodhydrates, welches nach Zufügung der nichtactiven Base unzersetzt blieb von dem in Freiheit gesetzten Cinchonidin, und zwar tritt hier keine Verminderung, sondern eine Erhöhung der Drehung ein.

1·8 *g* Cinchonidin und 2·6926 *g* JH.Cinchonidin, also äquivalente Mengen, wurden je in 50 *cm*³ Alkohol gelöst.

Je 20 *cm*³ gemischt (A) zeigten eine Drehung von . . . . 11·133[1]

10 *cm*³ A mit 10 *cm*³ Lösung der Base zeigten eine Drehung von . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 11·501

10 *cm*³ A mit 10 *cm*³ Lösung des Salzes zeigten eine Drehung von . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 10·782

[1] Diese Ablesungen wurden wegen Mangel an Substanz, beziehungsweise an Lösung derart ausgeführt, dass in das Rohr zur Aufnahme der Flüssigkeit ein enges Glasrohr eingelegt wurde. Wegen Reflexen sind die Einstellungen wenig genau. Um diesen Fehler einigermassen zu compensiren, habe ich unter denselben Umständen die Drehung der Lösungen von Base und reinem Salz ermittelt und die so gefundenen Werthe 11·620 und 10·319 zur Berechnung des Mittels verwendet.

Als Mittel hätten sich für die Drehungen berechnet:

10·969,
11·295,
10·644.

Ohne merklichen Einfluss dagegen ist die freibleibende inactive Base auf die Drehung des freiwerdenden Cinchonidins.

Je 1·800 *g* Base mit Alkohol und je *a)* $^1/_2$ Mol. Methylamin, beziehungsweise *b)* Benzylamin 6·12 $cm^3$ der $^1/_2$ N-Lösung auf 50 $cm^3$ gebracht, drehten

*a* ........ 11·5985
*b* ........ 11·5640.

Die unvermischte Base dreht 11·573, die Differenzen sind also sehr gering.

Bei Verwerthung der beobachteten Grössen habe ich Gelegenheit gehabt, mich mit Herrn Svante Arrhenius zu berathen. Herr Arrhenius hat mich nicht nur dadurch zum Danke verpflichtet, sondern mich auch mit der rechnerischen Ermittelung aller $x$ Werthe überrascht. Da somit Herrn Arrhenius fast die ganze rechnerische Arbeit zugefallen ist, er aber ablehnte, mit mir gemeinschaftlich zu veröffentlichen, glaubte ich seinen Antheil dadurch besonders zum Ausdruck bringen zu sollen, dass ich den theoretischen Theil in der Fassung bringe, die Herr Arrhenius über mein Ersuchen zu treffen die Güte hatte:

»Zur Berechnung der Versuche ist es nöthig, das Drehungsvermögen von den reagirenden Körpern zu kennen. Bekanntlich ist das Drehungsvermögen einer gelösten Substanz auch von den in demselben Lösungsmittel anwesenden anderen Körpern abhängig. Es gilt daher zu ermitteln, wie gross das Drehungsvermögen von Cinchonidin, respective von Cinchonidinjodhydrat ist, bei Anwesenheit von den anderen bei diesen Versuchen vorkommenden Körpern.

Was erst das Cinchonidin betrifft, so ändert sich sein moleculares Drehungsvermögen nach Schuster sehr wenig mit der Concentration. Es übt demnach die Anwesenheit von

mehreren Molekeln Cinchonidin keinen nennenswerthen Einfluss auf das Drehungsvermögen einer Cinchonidinmolekel aus.

Nachdem Cinchonidin nicht in seinem Drehungsvermögen von gleichartigen Molekeln beeinflusst wird, so ist es wahrscheinlich, dass Molekeln anderer Art auch keinen merklichen Einfluss auf das Drehungsvermögen der Cinchonidin-Molekeln ausüben. Directe Versuche über das Drehungsvermögen von Cinchonidin bei Anwesenheit von Methyl- und Benzylamin ergaben auch dieses Resultat.

Demnach ist es auch sehr wahrscheinlich, dass Cinchonidin in seiner Drehung nicht nennenswerth von Cinchonidinjodhydrat-Molekeln beeinflusst wird.

Ganz anders ist das Verhältniss mit dem Cinchonidinjodhydrat selbst. Sein moleculares Drehungsvermögen ändert sich recht erheblich mit der Concentration, wie folgende Ziffern von Schuster erkennen lassen.

Moleculares Drehungsvermögen von Lösungen der Concentration:

| | |
|---|---|
| 0·5 ........ | 10·416[1] |
| 1 ........ | 9·756 |
| 2 ........ | 9·034 |

Das moleculare Drehungsvermögen sinkt also mit steigender Concentration, d. h. eine Cinchonidinjodhydrat-Molekel vermindert das Drehungsvermögen einer anderen im selben Lösungsmittel befindlichen ähnlichen Molekel.

In derselben Weise erniedrigen fremde Molekeln das Drehungsvermögen des Cinchonidinjodhydrats, wie die oben angeführten Versuche mit Zusätzen von Jodammonium, Methylaminjodhydrat und Benzylaminjodhydrat zeigen. Der Einfluss dieser Salze ist innerhalb der Versuchsfehler gleich gross und wenn $S$ die Salzmenge darstellt, ist das moleculare Drehungsvermögen des Cinchonidinjodhydrats

$$[D]_s = [D]_0 - 1 \cdot 02\, S,$$

[1] Umgerechnet von einer Rohrlänge von 500 *mm*, die Schuster angewendet hat, auf die von 300 *mm*, die bei den hier ausgeführten Messungen diente.

worin $[D]_s$, respective $[D]_0$ das moleculare Drehungsvermögen bei der Anwesenheit von der Menge $S$, beziehungsweise ohne Salzzusatz repräsentiren.

Auch das Cinchonidin erniedrigt das moleculare Drehungsvermögen von Cinchonidinjodhydrat. Während $D$ für 0·5 Salz gleich 5·51 gefunden wurde, so war $D$ für 0·5 Salz+0·5 Base 11·13 (Versuch S. 780). Davon kommen 5·79 auf das Cinchonidin, von dem es angenommen wird, dass es nicht von dem anwesenden Salz beeinflusst wird. Also erübrigt für das Salz 11·13—5·79 = 5·34. Eine Salzlösung der Concentration 1 hat $[D] = 10\cdot32$. Wird die Hälfte des Salzes durch Cinchonidin ersetzt, so steigt $[D]$ auf den Werth $2\times5\cdot34 = 10\cdot68$. Unter Annahme von Proportionalität der Wirkung mit der einwirkenden Menge wird folglich das moleculare Drehungsvermögen des Jodhydrats, wenn die Gesammtmenge von Jodhydrat und Base gleich 1 ist, und die Menge von Basis gleich $x$ ist,

$$[D]_x = [D_0] + \frac{x}{0\cdot5} . 0\cdot36 = D_0 + x . 0\cdot72 .$$

Da die Einwirkung des Salzes von derjenigen der Basis bei so geringen einwirkenden Mengen wohl unabhängig ist und bei den oben angeführten Gleichgewichtsversuchen immer die Menge ($x$) des gebildeten Cinchonidins derjenigen des anwesenden Neutralsalzes ($S$) gleich ist, so wird das moleculare Drehungsvermögen von Cinchonidinjodhydrat bei Anwesenheit von $x$ Molekeln freiem Cinchonidin und ebensoviel fremdem Neutralsalz

$$[D]_x = [D]_0 + x . 0\cdot72 - x . 1\cdot02 = D_0 - 0\cdot3x . \qquad (1)$$

Ausserdem kommt bei den obenstehenden Versuchen etwas fremde Basis ($NH_3$ etc.) in der Lösung vor. Diese Basis kann auch seinen Einfluss auf das moleculare Drehungsvermögen des Cinchonidinsalzes ausüben; aber da es theils unmöglich ist, diesen Einfluss direct zu ermitteln, theils die Menge von freier Basis im Allgemeinen, wegen des beinahe vollkommenen Umsatzes mit dem Cinchonidinsalz, sehr gering ist, so wurde keine Correction des molecularen Drehungsver-

mögens in Bezug auf die anwesende Menge freier fremder Basis eingeführt.

Es wurde folglich bei der Berechnung der Versuche das moleculare Drehungsvermögen des Cinchonidinsalzes der Formel (1) entsprechend angenommen. Für das moleculare Drehungsvermögen des freien Cinchonidins wurde $[D] = 11 \cdot 57$, für $[D]_0$ des Cinchonidinsalzes der umittelbar bei jeden Versuch ermittelte Werth, welcher mit der Zeit langsam zunahm. Als Beispiel der Rechnung führe ich den Versuch mit 1 Cinchonidinsalz mit 0·75 $NH_3$ gemischt an. Angenommen es haben sich $x$ Theile des Cinchonidinsalzes zu $NH_4J$ und freiem Cinchonidin umgesetzt, so sind $(1-x)$ Theile des Salzes unverändert geblieben, und es ist das Drehungsvermögen des anwesenden Cinchonidins gleich $x . 11 \cdot 57$ und dasjenige des Cinchonidinsalzes, da $[D]_0$ gleich 9·99 gefunden wurde, $(1-x)(9 \cdot 99 - 0 \cdot 3x)$. Das gesammte Drehungsvermögen ist nun die Summe von diesen beiden und ist durch directen Versuch gleich 10·79 gefunden. Folglich ist

$$11 \cdot 57 x + (1-x)(9 \cdot 99 - 0 \cdot 3x) = 10 \cdot 79,$$

woraus $x = 0 \cdot 55$ hervorgeht.

In ähnlicher Weise sind alle die angeführten Versuche berechnet worden, und die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1 Cinchonidinjodhydrat | +0·25 | $NH_3$ | $x$ = 0·13 |
| » | +0·5 | » | 0·32 |
| » | +0·75 | » | 0·55 |
| » | +1 | » | 0·70 |
| » | +2 | » | 0·90 |
| » | +0·25 | $CH_3NH_2$ | 0·21 |
| » | +0·5 | » | 0·48 |
| » | +0·75 | » | 0·66 |
| » | +1 | » | 0·835 |
| » | +0·25 | $(CH_3)_3N$ | 0·20 |
| » | +0·5 | » | 0·36 |
| » | +0·75 | » | 0·47 |
| » | +1 | » | 0·54 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1 Cinchonidinjodhydrat | $+0\cdot25\ (C_6H_5)CH_2NH_2$ | | $x = 0\cdot17$ |
| » | $+0\cdot5$ | » | $0\cdot39$ |
| » | $+0\cdot75$ | » | $0\cdot52$ |
| » | $+1$ | » | $0\cdot67$. |

Hieraus ist es ersichtlich, dass Methylamin weitaus die stärkste von den angewandten Basen ist; bedeutend schwächer ist Ammoniak, welchem das Benzylamin nahe kommt, welches wiederum nicht unbedeutend stärker ist, als das Trimethylamin. Trimethylamin ist etwas stärker als Cinchonidin.

Mit Hilfe des Guldberg-Waage'schen Gesetzes kann man die relative Stärke der Basen aus diesen Daten berechnen. Beispielsweise aus dem oben angeführten Versuche mit $0\cdot75\ NH_3 + 1$ Cinchonidinjodhydrat, welches sich zu 55% umsetzt, erhält man die im Gleichgewichtszustande anwesenden Mengen:

0·55 Cinchonidin
0·55 $NH_4J$
0·20 $NH_3$ ($= 0\cdot75 - 0\cdot55$)
0·45 Cinchonidinjodhydrat ($= 1\cdot00 - 0\cdot55$)

und, wenn $K$ die Stärke des Ammoniaks, ausgedrückt in der Stärke des Cinchonidins als Einheit, bedeutet, so lautet die Gleichgewichtsgleichung:

$$0\cdot55 . 0\cdot55 = K . 0\cdot20 . 0\cdot45,$$

woraus $K = 3\cdot35$ kommt.

In dieser Weise wurde gefunden

| | Menge Basis 0·5 | 0·75 | 1·0 | 2·0 |
|---|---|---|---|---|
| Für Ammoniak $K$........ | — | 3·35 | 5·44 | 7·35 |
| » Methylamin $K$........ | 22·1 | 14·2 | 25·6 | — |
| » Trimethylamin $K$........ | 1·45 | 1·49 | 1·38 | — |
| » Benzylamin $K$........ | 2·27 | 2·44 | 4·12 | — |

Wie man daraus ersieht, erhält man keine constanten Werthe für $K$. Aber eine nähere Prüfung zeigt auch, dass ein nur sehr geringer Fehler in dem Werth von $x$ eine grosse

Änderung in dem $K$-Werth herbeiführt. So z. B. braucht man in dem zweiten Falle des Methylamins $x$ nur von 0·66 auf 0·69 zu ändern, um die Constante $K$ von dem Werth 14·2 auf 25·6 hinauf zu treiben. Und ein Fehler von drei Procent in der beobachteten Menge von freigewordenem Cinchonidin ist bei den schwierigen Versuchen wohl denkbar. Die Versuche mit geringen Mengen zugesetzter fremder Basis sind aus leicht einzusehenden Gründen nicht gut für die Rechnung von $K$ verwendbar. Sie geben alle zu niedrige Werthe von $K$. Dies hängt wahrscheinlich von dem Umstande ab, dass in der Formel (1) der Coëfficient (0·3) des $x$ zufolge von Versuchsfehlern etwas zu gering ausgefallen ist.

Wenn man ein Mittel aus den obenstehenden $K$-Werthen nimmt, so erhält man folgende relative Stärken der Basen in alkoholischer Lösung.

| | | Stärke in wässeriger Lösung (Bredig) |
|---|---|---|
| Cinchonidin | 1 | |
| Trimethylamin | 1·4 | 0·0074 |
| Benzylamin | 3 | 0·0025 |
| Ammoniak | 5 | 0·0023 |
| Methylamin | 21 | 0·050 |

Es ist also die Reihenfolge der Stärke nicht genau dieselbe in wässeriger und in alkoholischer Lösung, wie die nebengeschriebenen Werthe der Dissociationsconstante in Wasser zeigen. Eigentlich ist es Trimethylamin, welches aus der Reihe schlägt. Dass Cinchonidin auch in wässeriger Lösung viel schwächer als Ammoniak ist, davon habe ich mich durch Versuche mit 20%igen alkoholischen Lösungen überzeugt.

Die oben stehenden Mittelwerthe der relativen Stärke der untersuchten Basen dürften um nicht mehr als etwa 25% unsicher sein, was nicht besonders ins Gewicht fällt, da auch die nach anderen Methoden ermittelten Werthe von $K$ häufig eben so grosse Fehler aufweisen.

# Über das Cinchotenin[1]

von

Dr. **Florian Ratz.**

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

Zur Darstellung des Ausgangsmateriales wurde dreimal umkrystallisirtes Cinchoninbisulfat mit vierprocentiger Permanganatlösung oxydirt, wobei die Temperatur stets unter 8° gehalten wurde, und aus den Oxydationsflüssigkeiten nach der von Skraup[2] vorgeschlagenen Methode das Cinchotenin abgeschieden. Die Reinigung der anfangs sehr stark gefärbt ausfallenden Base ist bei Arbeiten in grösserem Massstabe etwas umständlich. Selbst durch wiederholtes Umkrystallisiren sowohl aus neutraler, wie auch aus schwach schwefelsaurer oder ammoniakalischer Lösung erhält man das Cinchotenin zwar in gut ausgebildeten, aber stets gelbbraun gefärbten Nadeln.

Wenn es sich, unbekümmert um grössere Verluste, um rasche Beschaffung ganz reinen Cinchotenins handelt, ist eine partielle Oxydation mit Kaliumpermanganat zur Reinigung zu empfehlen. Das Cinchotenin wird zu diesem Behufe in der gerade nöthigen Menge heissen Wassers unter Zusatz von etwas Schwefelsäure gelöst und in die kochende Flüssigkeit solange Permanganat eingetröpfelt, bis eine filtrirte Probe zeigt, dass in der Entfärbung ein Stillstand eingetreten ist. Das aus dem Filtrat auskrystallisirende Product ist entweder sofort, oder doch nach einmaliger Wiederholung dieser Operation rein weiss. Umständlicher, jedoch mit der relativ besten Ausbeute ver-

[1] Die Untersuchung war im Wesentlichen im Juli 1893, wo sie als Dissertation gedruckt wurde, vollendet.

[2] Skraup: Ann. 197.

bunden, ist die Entfärbung der siedendheissen, wässerigen Lösung durch Blutkohle, welche aber, wenn man ein völlig reines Product erlangen will, wiederholt angewendet werden muss.

### Ätherificirung des Cinchotenin.

Ich versuchte zunächst eine Ätherificirung des Cinchotenin dadurch herbeizuführen, dass ich auf die Natriumverbindung desselben Jodäthyl einwirken liess. Zu diesem Behufe wurden 2 *g* bei 110° getrockneten Cinchotenin in absolutem Alkohol aufgeschlämmt und die äquivalente in 10 $cm^3$ Alkohol gelöste Menge frisch bereiteten Natriumäthylats hinzugefügt, wobei das Cinchotenin sofort in Lösung gieng. Hierauf wurde innerhalb einer Stunde die entsprechende Menge Jodäthyl in 50 $cm^3$ Alkohol gelöst, unter Kühlung zugetröpfelt und nun durch eine Stunde am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Da keine Abscheidung erfolgte, wurde der Alkohol im trockenen Kohlensäurestrom bis auf 10 $cm^3$ abdestillirt. Das Destillat enthielt reichlich Jodäthyl. Während des Eindampfens bildete sich ein geringer aus $Na_2CO_3$ bestehender Niederschlag. Das Filtrat, mit $H_2O$ verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt, gab an diesen geringe Mengen einer Substanz ab, die aus siedendem Äther umkrystallisirt constant bei 210° schmolz, in absolutem Alkohol leicht, in Wasser sehr schwierig, in verdünnter, kalter Kalilauge unlöslich war und nach allen ihren Eigenschaften identisch ist mit dem unten beschriebenen Äthylcinchotenin.

Ätherification erfolgt unter diesen Bedingungen sehr untergeordnet, indem nur etwa 7% des Ausgangsmaterials in Äthylcinchotenin übergeführt werden. Viel günstigere Ausbeuten ergibt die Ätherification mit Salzsäure, welche Methode bekanntlich im Allgemeinen nur bei Säuren zum Ziele führt.

### Einwirkung von Salzsäure und Alkohol.

5 *g* lufttrockenes Cinchotenin wurden mit 50 $cm^3$ absolutem Alkohol aufgeschlämmt und trockenes Chlorwasserstoffgas bis zur völligen Sättigung unter Kühlung eingeleitet, hierauf am Rückflusskühler während $^3/_4$ Stunden zum Sieden erhitzt und nun abermals unter Kühlung mit ClH gesättigt. Es wurde nun

im Vacuum der Alkohol möglichst abdestillirt, die in grosser Menge abgeschiedenen Krystalle abgesaugt, mit absolutem Alkohol nachgewaschen und im Vacuum über $H_2SO_4$ getrocknet. Die Ausbeute nähert sich der theoretischen. Der erhaltene Körper ist stark Cl-hältig, sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absolutem Alkohol, in verdünntem correspondirend mit seinem Wassergehalt. Aus der alkoholischen Lösung wird der Körper durch Äther vollständig ausgefällt. Er zeigt einen Zersetzungspunkt von 231—232°.

Behufs Analyse wurde der Körper wiederholt aus 80 procentigem Alkohol umkrystallisirt, bis er sich völlig farblos löste. Von der im Vacuum über Schwefelsäure sehr bald constant gewordenen Substanz lieferten

I. 0·1349 *g* 0·2173 *g* AgCl.

II. 0·3644 *g* 22·7 *cm*³ N bei 15·8° und 718·6 *mm*.

In 100 Theilen:

| | Gefunden I. | Gefunden II. | Berechnet für $C_{18}H_{19}(C_2H_5)N_2O_3 . 2HCl$ |
|---|---|---|---|
| Cl | 17·02 | — | 17·17 |
| N | — | 6·88 | 6·80 |

Hienach würde also eine glatte Ätherification unter Bildung des zweifach salzsauren Äthylcinchotenins stattgefunden haben.

### Der Äthyläther.

Aus der wässerigen Lösung der salzsauren Verbindung scheiden Alkalien den freien Äther je nach der Construction in weissen Flocken oder feinen Nädelchen ab. Er ist in absolutem Alkohol sehr leicht löslich, in verdünntem nach Massgabe seines Alkoholgehaltes, in heissem Wasser schwierig, in kaltem so gut wie unlöslich. Beim Kochen der wässerigen Lösung tritt nicht sofortige Verseifung ein, und es scheidet sich der Äther nach dem Erkalten grösstentheils wieder ab. Kalte, verdünnte, wässerige Kalilauge bleibt ohne Einwirkung; wohl aber tritt beim Kochen mit derselben rasch Verseifung ein und die klare Lösung scheidet nunmehr, mit Kohlensäure abgesättigt, rückgebildetes Cinchotenin ab, welches durch seinen Schmelzpunkt von 198°

und durch seine leichte Löslichkeit in Alkalien identificirt wurde. In Äther ist die Base leichter löslich als in Wasser, jedoch schwieriger als in Alkohol. Siedendes Aceton nimmt nur $^1/_2$ $^0/_0$ auf, in Benzol gehen nur sehr geringe Spuren über. Bei 210·5° schmilzt das Äthylcinchotenin glatt und ohne Zersetzung.

Es zeigte sich, dass bei der Ätherification mittels Salzsäure ausser dem Chlorhydrat des Äthers noch ein anderer Cl stärker gebunden enthaltender Körper entsteht, dem kohlensaure Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur das Cl nicht zu entziehen vermögen. Ein mit Sodalösung abgeschiedenes und aus siedendem Äther umkrystallisirtes Product lieferte, über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet:

I. 0·2856 *g* Substanz 0·7103 *g* $CO_2$ und 0·1843 *g* $H_2O$.
II. 0·2645 *g* Substanz 0·6576 *g* $CO_2$ und 0·1689 *g* $H_2O$.
III. 0·3618 *g* Substanz 26.0 *cm*$^3$ N bei 15·5° und 732·7 *mm*.
IV. 0·2576 *g* Substanz 0·0301 Ag Cl.

Bei 105° verloren im Luftbade:

0·2819 *g* Substanz 0·0032 *g* $H_2O$ = 1·14 $^0/_0$ und blieb hierauf auch bei 125° das Gewicht constant.

In 100 Theilen auf $H_2O$ freie Substanz bezogen:

| | Gefunden | | | | Berechnet für $C_{18}H_{19}(C_2H_5)N_2O_3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | IV. | |
| C ........ | 68·61 | 68·59 | — | — | 70·56 |
| H ........ | 7·25 | 7·18 | — | — | 7·08 |
| N ........ | — | — | 8·12 | — | 8·26 |
| Cl ....... | — | — | — | 2·92 | |

Versuche, den Äther durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünnt alkoholischer Lösung und durch Ausfällen aus der absolut alkoholischen Lösung mit Wasser oder Äther zu reinigen, waren erfolglos. In allen Fällen wurden Fractionen erhalten, die sich in ihrem Schmelzpunkte und Chlorgehalt fast nicht von der ursprünglichen Substanz unterschieden.

Die Bildung des fraglichen chlorhältigen Körpers scheint durch eine längere Einwirkungsdauer der Salzsäure begünstigt zu werden. Als nämlich bei einer neuen Darstellung nach erreichter Sättigung mit ClH die Reactionsmasse am Rückflusskühler nur solange erhitzt wurde, als noch eine Ausscheidung

erfolgte, resultirte mit Sodalösung ein viel weniger Chlor hältiges Product. Die Analyse der wasserfreien Substanz ergab:

I. 0·2780 *g* Substanz lieferten 0·7082 *g* $CO_2$ 0·1757 *g* $H_2O$.
II. 0·3670 *g* Substanz lieferten 27·0 *cm*³ N bei 15·4° 733·3 *mm*.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_{18}H_{19}({}_2C_2H_5)N_2O_3$ |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| C | 69·68 | — | 70·56 |
| H | 7·02 | — | 7·08 |
| N | — | 8·32 | 8·26 |

Aus dem bei der gleichen Darstellung erhaltenen Chlorhydrat konnte der reine Äther in der Weise abgeschieden werden, dass die wässerige Lösung desselben in die kalte, das Doppelte der berechneten Menge KHO enthaltende Lauge langsam eingetragen wurde. Die bei 105° getrocknete Substanz ergab bei der Analyse:

I. 0·3891 *g* Substanz lieferten 1·0068 *g* $CO_2$ 0·2449 *g* $H_2O$.
II. 0·3922 *g* Substanz lieferten 28·8 *cm*³ N bei 12·6° und 744·1 *mm*.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_{18}H_{19}(C_2H_5)N_2O_3$ |
|---|---|---|---|
| C | 70·57 | — | 70·56 |
| H | 7·00 | — | 7·08 |
| N | — | 8·52 | 8·26 |

Die Versuche, den bei der Ätherificirung gleichzeitig gebildeten Körper, welcher einen Theil des Chlors stärker gebunden enthält, zu isoliren, waren erfolglos. Es lag die Vermuthung nahe, dass dieses secundäre Cl-hältige Reactionsproduct aus dem Cinchotenin entweder durch Addition von ClH unter Lösung einer doppelten Bindung, oder durch Substitution einer Hydroxylgruppe durch Cl gebildet werde. Da jedoch mit JH, der gewöhnlich in diesem Sinne leichter zu reagiren vermag, derartige halogenhältige Verbindungen nicht dargestellt werden konnten, so könnte man höchstens annehmen, dass eine partielle Addition von Äthylchlorid an ein N-Atom stattgefunden hat. Mit dieser Annahme würden zwar die bei der Reinigung des Äthers

gemachten Erfahrungen correspondiren; gegen dieselbe spricht aber der Umstand, dass Halogenalkyle nur schwierig in saurer Lösung an Stickstoff antreten können.

Das neutral salzsaure- und schwefelsaure Äthylcinchotenin konnten krystallisirt nicht erhalten werden.

Zur Bestätigung der Zusammensetzung und näheren Charakterisirung des Äthers wurde sein Chloroplatinat dargestellt und analysirt. Es bildet ein in Wasser und Alkohol sehr schwer lösliches gelbes krystallinisches Pulver und krystallisirt aus der heissen verdünnt alkoholischen Lösung in gelben prismatischen Nadeln aus. Beim Erhitzen über 200° zersetzt es sich allmälig. Das exsiccatortrockene Salz blieb bei 105° und 125° constant, und es lieferten

0·3764 *g* Substanz 0·4445 *g* $CO_2$ 0·1180 *g* $H_2O$, 0·0989 *g* Pt.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{18}H_{19}(C_2H_5)N_2O_3 . H_2PtCl_6$ |
|---|---|---|
| C | 32·21 | 32·01 |
| H | 3·48 | 3·48 |
| Pt | 26·32 | 25·99 |

**Einwirkung von Äthyljodid auf den Cinchoteninäthyläther.**

Cinchotenin liefert mit Jodäthyl amorphe Additionsproducte, wie im hiesigen Institute nach mündlicher Mittheilung von Prof. Skraup beobachtet wurde. In ähnlicher Weise spricht sich Claus[1] aus. Äthylcinchotenin dagegen vermag sich mit Jodäthyl je nach der relativen Menge beider Körper zu zwei gut krystallisirenden Additionsproducten zu vereinigen.

*A.* Einwirkung von 1 Molekül Jodäthyl.

Um die Bildung eines höheren Additionsproductes sicher auszuschliessen, wurde zunächst die Addition bei gewöhnlicher Temperatur versucht. Zu diesem Behufe wurde getrockneter Cinchoteninäther mit absolutem Alkohol aufgeschlämmt, die äquivalente Menge Jodäthyls hinzugefügt und das [illegible]

[1] Liebig, Ann. 269, 249.

unter Lichtabschluss stehen gelassen. Im Verlaufe einiger Wochen hatten sich reichlich lichtgelbe drusenförmige Aggregate gebildet. Nach ihrer Trennung und Umkrystallisation aus Alkohol erwiesen sich dieselben als völlig identisch mit dem bei höherer Temperatur erhaltenen Monojodäthylcinchotenin-äthyläther.

Dieser ist in kaltem Alkohol schwer, in heissem leicht, in siedendem Wasser schwierig, jedoch unverändert löslich. Die heisse wässerige Lösung scheidet den Körper in fast farblosen, dünnen, beiderseits schief abgestutzten Plättchen ab, während er aus der alkoholischen Lösung in feinen, lichtgelben Nadeln auskrystallisirt. Er zeigt einen scharfen Zersetzungspunkt von 212—213°.

Während bei gewöhnlicher Temperatur nur circa 15 % des Äthers in das Additionsproduct überführt werden, erhält man dasselbe in sehr guter Ausbeute, indem man den Äther im geschlossenen Rohr unter Zusatz von etwas Alkohol mit der äquivalenten Menge Jodäthyls durch 1—2 Stunden auf circa 90° erhitzt.

Die Analyse des aus Alkohol wiederholt umkrystallisirten Körpers, welcher sowohl aus Alkohol wie aus Wasser krystallwasserfrei sich abscheidet, ergab:

I. 0·3132 *g* Substanz lieferten 0·1462 AgJ.
II. 0·3081 *g* Substanz lieferten 0·6018 $CO_2$ 0·1653 $H_2O$.

In 100 Theilen:

| | Gefunden I. | Gefunden II. | Berechnet für $C_{18}H_{19}(C_2H_5)N_2O_3 . C_2H_5J$ |
|---|---|---|---|
| C | — | 53·27 | 53·22 |
| H | — | 5·96 | 5·86 |
| J | 25·22 | — | 25·58 |

Aus dem indifferenten Verhalten dieses Körpers gegen $Na_2CO_3$ geht hervor, dass sich das erste Molekül Jodäthyl an ein tertiäres Stickstoffatom anlagert.

### *B.* Einwirkung von mehr als 2 Molekülen Jodäthyl.

Getrockneter Äther wurde im geschlossenen Rohr unter Zusatz von etwas absolutem Alkohol mit 4 Molekülen frisch

über Hg destillirten Jodäthyls auf 90—100° erhitzt, nach zweistündigem Erhitzen die Reactionsmasse abgesaugt, mit etwas Alkohol nachgewaschen und aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisirt, wobei sich concentrisch gruppirte hochgelbe Nadeln ausscheiden. Eine gleiche Krystallisation lieferte die Mutterlauge beim Verdunsten.

Der erhaltene Körper ist sehr leicht in heissem, ziemlich leicht in Alkohol von gewöhnlicher Temperatur löslich, dagegen unlöslich in Äther. Er schmilzt unter Zersetzung ziemlich scharf bei 183° und änderte sich der Schmelzpunkt auch bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol nicht.

Die von dem Körper zunächst ausgeführte Jodbestimmung ergab einen Jodgehalt, der zwischen dem eines Mono- und Dijodäthyladditionsproductes liegt.

Bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, lieferten

0·2932 *g* Substanz 0·1762 AgJ = 32·46 % J, während der Dijodäthyläther 38·92 % J und der Monojodäthyläther 25·58 % J erfordern.

Es wurde nun versucht, ob bei Einwirkung von noch mehr Jodäthyl vielleicht doch das Dijodäthyladditionsproduct entstehe. Es zeigte sich jedoch, dass bei Anwendung auch von 6 und 8 Molekülen Jodäthyl, mit oder ohne Zusatz von Alkohol, sich stets der gleiche Körper bildet, und zwar in einer Ausbeute von 105—110 % des angewandten Äthers. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

I. 0·3089 Substanz lieferten 0·1861 AgJ.
II. 0·3502 Substanz lieferten 0·6162 $CO_2$ 0·1751 $H_2O$.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | Berechnet für | |
|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | $C_{18}H_{19}(C_2H_5)N_2O_3.C_2H_5J$ | $C_{18}H_{19}(C_2H_5)N_2O_3.2C_2H_5J$ |
| C... | — | 47·71 | 53·22 | 44·18 |
| H... | — | 5·55 | 5·86 | 5·23 |
| J ... | 32·54 | — | 25·58 | 38 92 |

Aus dem gefundenen C- und J-Gehalt berechnet sich das Verhältnis der Atomzahlen von J zu C wie 3 : 46·3. Es kommen demnach 3 Moleküle Jodäthyl auf 2 Moleküle Äther, und einem Körper dieser Zusammensetzung $[C_{18}H_{19}(C_2H_5)N_2O_3]_2.3C_2H_5J$ entsprechen die Procentzahlen

| | |
|---|---|
| C | 48·09 |
| H | 5·50 |
| J | 33·15 |

welche gut mit den gefundenen übereinstimmen.

In der Hitze in wässerige Lösung gebracht fallen beim Erkalten fast weisse Drusen flacher Prismen aus (43 %), und aus der gelben Mutterlauge schiessen nach dem Einengen derbe dunkelgelbe Prismen an (45 %).

Die erste Krystallisation schmilzt nach einmaligem Umkrystallisiren constant bei 212—213 und ist identisch mit dem früher beschriebenen Monojodäthylcinchoteninäther.

0·2534 *g* gaben 0·1190 *g* AgJ.

| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| J | 25·37 | 25·58 |

Die zweite gelbe Krystallisation zeigte nach einmaligem Umkrystallisiren einen constanten, ziemlich scharfen Zersetzungspunkt von 154°. Der Körper löst sich leicht in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser; er ist in heissem Alkohol unschwer, jedoch schwieriger löslich als das Monoadditionsproduct, und krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in tiefgelben, seidenglänzenden, äusserst feinen verfilzten Nädelchen aus. In Äther ist er unlöslich.

Im Vacuum-Exsiccator über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet lieferten:

I. 0·2172 *g* 0·1520 *g* AgJ.
II. 0·1977 *g* 0·1405 *g* AgJ.
III. 0·3946 *g* 0·6248 *g* $CO_2$ 0·1893 $H_2O$.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | | Berechnet für $C_{18}H_{19}(C_2H_5)N_2O_3.2C_2H_5+1H_2O$ |
|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | |
| C | — | — | 43·26 | 43·00 |
| H | — | — | 5·34 | 5·39 |
| J | 37·80 | 38·40 | — | 37·88 |

Es liegt daher eine Additionsverbindung von 1 Molekül Cinchoteninäthylester und 2 Molekül Jodäthyl vor. Auch sie ist

gegen Natriumcarbonat ganz indifferent, das Cinchotenin muss daher als zweifach tertiäre Base betrachtet werden. Und damit ist festgestellt, dass das C-Atom, welches bei der Entstehung des Cinchotenins aus Cinchonin als Ameisensäure austritt, nicht an Stickstoff gebunden war.

Die früher beschriebene Verbindung $[C_{18}H_{19}(C_2H_5)N_2O_3]_2 . (C_2H_5J)_3$ kann wohl nicht anders als eine Molecularverbindung des Monojodäthyl und des Dijodäthylcinchoteninesters betrachtet werden. Daher wurde auch versucht, sie aus den in Alkohol gelösten Componenten zu gewinnen.

Eigenthümlicherweise wollte das niemals gelingen. Aus der alkoholischen Lösung äquivalenter Mengen von Mono- und Dijodäthyläther (wobei letzterer sowohl im wasserfreien, wie im wasserhältigen Zustande zur Anwendung kam) krystallisirten die beiden Körper unter allen Bedingungen getrennt aus.

### Einwirkung von salpetriger Säure.

In völliger Übereinstimmung mit den Eigenschaften der Jodalkyladditionsproducte steht das indifferente Verhalten des Äthylcinchotenins gegen salpetrige Säure. Sowohl in neutraler, wie in salzsaurer Lösung seines Chlorhydrats bleibt salpetrige Säure auch in bedeutendem Überschuss ohne Einwirkung, welcher Umstand ebenfalls für die tertiäre Natur beider N-Atome im Cinchotenin spricht.

### Einwirkung von Acetylchlorid.

In gewöhnlicher Weise ausfractionirtes Acetylchlorid verwandelt wasserfreies Cinchotenin trocken oder in absolut essigsaurer Lösung ausschliesslich in die salzsauren Salze, wie durch Analysen, als auch durch directen Vergleich mit den zu diesem Zwecke dargestellten Chlorhydraten festgestellt wurde.

Nach diesen Misserfolgen wurde fein zerriebenes, bei 105° getrocknetes Cinchotenin im geschlossenen Rohr mit circa 3 Molekülen über geglühtes Kaliumcarbonat direct in das Einschmelzrohr hineindestillirten Acetylchlorids im Wasserbad erhitzt. Nach einstündigem Erhitzen wurde das Reactionsproduct, ein schwach gelblich gefärbtes, krystallinisches Pulver, behufs Absorption des überschüssigen Acetylchlorids über Kalk ins

Vacuum gestellt. Es erwies sich als reichlich chlorhältig, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und schmolz unter Gasentwicklung bei 183—184°. Aus reiner alkoholischer Lösung scheidet Äther den Körper als weisses Präcipitat ab, welches aus mikroskopischen Kügelchen mit deutlich strahliger Structur besteht.

Versuche, den Körper aus concentrirtem oder verdünntem Alkohol krystallisirt zu erhalten, blieben resultatlos. Es wurde deshalb zu einer fractionellen Fällung mit Äther geschritten. Da sämmtliche Fractionen gleichen Schmelzpunkt, gleiches Verhalten gegen Lösungsmittel, gegen $Na_2CO_3$ und NaHO zeigten, scheint das Reactionsproduct einheitlicher Natur zu sein. Auf Zusatz von Sodalösung zur wässerigen Lösung des Körpers tritt unter lebhafter Entwicklung von Kohlensäure eine starke milchige Trübung auf, die von der Ausscheidung öliger Tröpfchen herrührt. Natronlauge ruft bei gewöhnlicher Temperatur die gleiche Ausscheidung hervor, nach einigem Erhitzen jedoch tritt vollständige Lösung unter Verseifung und Rückbildung von Cinchotenin ein.

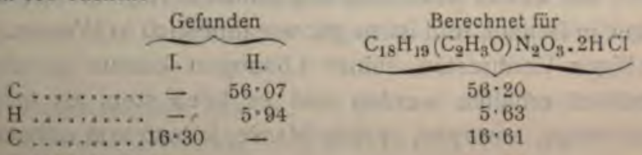
Der freie, mit Sodalösung abgeschiedene Acetylkörper bildet eine fast farblose, ölige Flüssigkeit, welche auch bei längerem Stehen über $H_2SO_4$ nicht fest wurde. Er ist in kaltem Wasser schwierig, in heissem leichter löslich, und scheidet sich aus der heissen wässerigen Lösung beim Erkalten grösstentheils wieder unverändert aus. Alkohol und Äther nehmen ihn sehr leicht, Benzol etwas schwieriger auf, und hinterlassen die Lösungsmittel den Körper mit den gleichen Eigenschaften als ölige Flüssigkeit zurück.

Zur Analyse wurde die vierte von fünf Ätherfractionen benützt, nachdem sie im Vaccuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet worden war.

I. 0·2082 *g* Substanz lieferten 0·1372 AgCl.

II. 0·3470 *g* Substanz lieferten 0·3471 $CO_2$ und 0·0900 $H_2O$.

In 100 Theilen:



| | Gefunden I. | Gefunden II. | Berechnet für $C_{18}H_{19}(C_2H_3O)N_2O_3.2HCl$ |
|---|---|---|---|
| C | — | 56·07 | 56·20 |
| H | — | 5·94 | 5·63 |
| C | 16·30 | — | 16·61 |

Das Verhältniss von C : Cl = 10·16 : 1 entspricht dem Dichlorhydrat des Monoacetylcinchotenin, dessen Zahlen gut mit den gefundenen übereinstimmen.

Dass sich ein zweifach salzsaures Salz bilden konnte, obwohl nur eine Acetylgruppe in das Molekül eintrat, erklärt sich leicht durch Abspaltung von Salzsäure bei der Einwirkung des zur Lösung des Reactionsproductes benützten Alkohols auf gegeringe Mengen nicht völlig entfernten Säurechlorids.

**Einwirkung von Benzoylchlorid.**

Zur Bestätigung der aus dem Versuche mit Acetylchlorid sich ergebenden Thatsache, dass das Cinchotenin nur mit 1 Molekül eines Säurechlorids zu reagiren vermag, wurde noch die analoge Reaction mit Benzoylchlorid durchgeführt.

Getrocknetes Cinchotenin mit der dreifachen Menge Benzoylchlorid auf Wasserbadtemperatur erhitzt, verwandelt sich allmälig in eine dickflüssige, gelatinöse Masse, ohne dass Entwicklung von Salzsäure bemerkbar wäre. Nach zweistündigem Erhitzen tritt keine Veränderung mehr ein und absoluter Äther fällt jetzt aus dem Reactionsgemische den salzsauren Benzoylkörper in weissen Flocken aus, denen man durch Waschen mit Äther das anhaftende Benzoylchlorid entziehen kann.

Der erhaltene Körper, ein feines, weisses, amorphes Pulver, schmilzt unter lebhafter Zersetzung bei 197°, ist stark Cl-hältig, in Wasser und Alkohol vollständig, jedoch nicht leicht löslich und wird aus der alkoholischen Lösung durch Äther mit unverändertem Schmelzpunkte ausgefällt. Durch Zusatz von etwas Salzsäure geht er in das zweifach saure Salz über, das in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich ist. Weder das Mono- noch das Dichlorhydrat konnte krystallisirt erhalten werden.

Das freie Benzoylcinchotenin wird aus der salzsauren Lösung durch Sodalösung oder verdünnter Natronlauge in weissen Flocken abgeschieden. Es schmilzt ohne Zersetzung bei 83°, löst sich in Äther und namentlich in Alkohol sehr leicht, weniger in Benzol, und ist so gut wie unlöslich in Wasser. Beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösungen konnte es niemals krystallisirt erhalten werden und es blieb stets als farblose, durchsichtige, amorphe, spröde Masse, jedoch von constantem

Schmelzpunkte zurück. Mit Natronlauge gekocht geht es unter Verseifung und Rückbildung von Cinchotenin vollständig in Lösung.

Zur Analyse wurde das mit Äther aus der alkoholischen Lösung gefällte salzsaure Salz exsiccatortrocken verwendet.

I. 0·2016 *g* Substanz lieferten 0·0848 Ag Cl.
II. 0·2546 *g* Substanz lieferten 0·5922 $CO_2$ und 0·1384 *g* $H_2O$.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | Berechnet für |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | $C_{18}H_{19}(C_7H_5O)N_2O_3 \cdot HCl + H_2O$ |
| C | — | 63·44 | 63·75 |
| H | — | 6·04 | 5·76 |
| Cl | 7·45 | — | 7·53 |

Nach dem Verhältniss C : Cl = 25·16 : 1 liegt das einfach salzsaure Salz eines Monobenzoylcinchotenins vor. Sonach ist die Benzoylirung in demselben Sinne verlaufen wie die Acetylirung.

### Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

Da nach v. Bucher[1] Chitenin, das dem Cinchotenin analoge Oxydationsproduct des Chinins, mit Essigsäureanhydrat ein Triacetylderivat liefert, während es nach Skraup[2] mit Acetylchlorid bloss einen Monacetylkörper bildet, so sollte nun auch untersucht werden, ob auch Cinchotenin gegen zwei sonst gleich wirkende Agentien ein so divergentes Verhalten zeige.

Ich unternahm deshalb in dieser Richtung eine Reihe von Versuchen, aus denen mit Bestimmtheit hervorgeht, dass das Cinchotenin mit dem Anhydrid nicht so glatt reagirt; es scheint vielmehr, dass letzteres nicht blos eine acetylirende, sondern auch eine condensirende Wirkung ausübt. Von einer genaueren Verfolgung dieses Gegenstandes wurde schliesslich Abstand genommen, da einerseits die Untersuchung durch die schwere Fassbarkeit der auftretenden Producte sehr umständlich ist,

[1] Monatshefte. 1893, 598.
[2] Monatshefte; 1889, 41.

anderseits die Sache selbst für die Constitutionserkennung des Cinchotenins wenig Bedeutung besitzt.

Es sei daher auch nur erwähnt, dass sowohl unter den Bedingungen v. Bucher's (bei 100°) als auch bei der Siedetemperatur des Anhydrids (138°), und zwar bei verschieden langer Einwirkungsdauer gearbeitet wurde. Da eine Isolirung des Reactionsproductes nicht möglich war, indem Natriumcarbonat aus seinen Lösungen nur unbedeutende Abscheidungen hervorrief, in Äther und Benzol nur relativ geringe Mengen übergiengen, und Krystallisation nicht hervorzurufen war, so musste in jedem einzelnen Falle zu einer Fractionirung mit Platinchlorid geschritten werden. Die aus verschiedenen Darstellungen und bei verschiedenen Fractionen erhaltenen Chlorplatinate unterschieden sich von einander in ihrem äusseren Verhalten beinahe gar nicht. Sie konnten, ebensowenig wie die in einigen Fällen dargestellten Goldsalze, in krystallisirtem Zustande nicht erhalten werden; sie schieden sich vielmehr unter allen Bedingungen als ungemein feine, lichtgelbe, amorphe Niederschläge ab. Ihre Zusammensetzung dagegen schwankte sehr stark, sowohl was den absoluten C- und Pt-Gehalt betrifft, als auch was das Platin-Kohlenstoffverhältniss anbelangt. Die bezüglichen gefundenen Grenzen sind für

C.....36·88% bis 39·80%, Pt.....20·92% bis 22·73%.

$$\text{für } \frac{Pt}{C} \cdots\cdots \frac{1}{26\cdot 3} \text{ bis } \frac{1}{30.9}.$$

Die Zusammensetzung änderte sich auch dann wenn die verdünnt alkoholischen Auszüge der Pt-Salze durch Äther gefällt wurden. Durchwegs waren aber die gefundenen C- und Pt-Zahlen höher als die jener Acetylkörper, welche dem gefundenen Pt—C-Verhältnisse entsprechen würden. Diese Thatsache ist, wie eine Berechnung lehrt, nur durch die Annahme zu erklären, dass neben einer eventuellen einfachen oder mehrfachen Acetylirung noch eine Abspaltung von nicht kohlenstoffhältigen Radicalen, z. B. der Hydroxylgruppe stattgefunden hat. Eine solche condensatorische Reaction wäre nicht so unwahrscheinlich, doch ist mit einer solchen Annahme der Umstand schwer in Einklang zu bringen, dass alkoholische Kalilauge

aus dem Reactionsproduct Cinchotenin leicht zurückzubilden vermag.

Welches immer auch der genauere Verlauf dieser Reaction sein mag, es steht doch fest, dass das Cinchotenin mit Essigsäureanhydrid nicht unter Bildung eines Triacetylkörpers glatt reagirt. Es ist wahrscheinlich, dass auch beim Chitenin ähnliche Verhältnisse vorliegen, und dass nur zufällig auf ein Triacetylchitenin stimmende Zahlen gefunden wurden.

### Einwirkung von Jodwasserstoff.

Chinin, Cinchonin und ihre Isomeren vermögen beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure von 1·7 sp. G. schon bei der Temperatur des siedenden Wasserbades ein Molekül JH additionell, vermuthlich unter Lösung einer doppelten Bindung, aufzunehmen. Auf diese jodhältigen Basen wirkt Natriumcarbonat nicht mehr ein, und nur energischer wirkende Agentien vermögen das Jod zu eliminiren unter Bildung von Isomeren der ursprünglichen Basen.

Um festzustellen, ob die im Cinchonin vorhandene doppelte Bindung durch den Oxydationsprocess alterirt wurde, suchte ich festzustellen, ob und in welcher Weise das Cinchotenin mit JH reagirt. Zu diesem Behufe erhitzte ich dasselbe durch 2 Stunden mit der zehnfachen Menge entfärbter Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewichte 1·7 am Wasserbade, destillirte hierauf die Säure im Vacuum ab, wobei nach dem Erkalten eine aus gelben Nadeln bestehende Krystallisation zurückblieb. Dieselbe wurde abgesaugt, in Wasser gelöst und mit käuflichem Natriumbisulfit zu entfärben versucht, wobei sich rasch in sehr guter Ausbeute ein aus citronengelben Prismen bestehendes Präcipitat bildete. Dieses zeigte, aus Wasser umkrystallisirt, einen constanten Schmelzpunkt von 209—210°, erwies sich jod- und schwefelsäurehältig, frei von schwefliger Säure und fixen Bestandtheilen, und stellt daher nicht etwa eine Natriumsulfit-Doppelverbindung dar. Mit Sodalösung angerieben, verwandelt es sich sofort in ein weisses Pulver, welches als unverändertes Cinchotenin erkannt wurde.

Die gleiche, sehr charakteristische Doppelverbindung welche ein gemischtes jodwasserstoffschwefelsaures Salz des

Cinchotenin darstellt, kann direct aus diesem erhalten werden, wenn man sein salzsaures Salz mit Jodkaliumlösung und hierauf mit käuflichem Bisulfit versetzt.

Es hat demnach eine Addition von Jodwasserstoff beim Cinchotenin nicht stattgefunden, und es muss daher die im Cinchoninmoleküle vorhandene doppelte Bindung durch die Oxydation gelöst worden sein. Ein vollständig analoges Verhalten zeigt nach v. Bucher das Chitenin, welches mit JH nur unter Abspaltung des im Chinin und Chitenin vorhandenen Methoxyls zu reagiren vermag, jedoch kein JH addirt.

---

# Über das Verhalten des äthylglycolsauren Kalkes bei der trockenen Destillation

von

**Dr. Wilhelm Heinrich Gintl.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

Untersuchungen,[1] welche in der letzten Zeit im hiesigen Laboratorium ausgeführt worden sind, haben ergeben, dass bei der trockenen Destillation der Kalksalze aromatischer Äthersäuren, in den meisten Fällen, als Hauptreactionsproduct Äthersäureester gebildet werden. Über das Verhalten der Kalksalze von Äthersäuren der Fettreihe liegen keine Beobachtungen vor und es erschien daher von Interesse, auch solche in dieser Richtung zu untersuchen. Wenn man erwägt, dass einerseits Calciumbenzoat bei der trockenen Destillation leicht in befriedigender Ausbeute Benzophenon liefert, anderseits bei der Destillation der alkyloxylbenzoësauren Salze nie Ketone entstehen, hingegen in der Regel alkyloxylbenzoësaures Alkyl erhalten wird, so war das Verhalten der fetten Äthersäuren auch nicht vermuthungsweise vorauszusehen, wenn man nicht auf Grund einer vereinzelten, von Heintz[2] an der Äthylglycolsäure gemachten, Beobachtung, nach welcher dieselbe beim anhaltenden Kochen mit Wasser in Glycolsäure und Äthylglycolsäureäthylester zerfällt, für wahrscheinlich halten wollte, dass auch das Kalksalz der Äthylglycolsäure diesen Ester bei der Zersetzung durch trockene Destillation liefern werde.

---

[1] Monatshefte für Chemie, III, 126. XIV, 455. XV, 229, 295.

[2] Jahresbericht, 1861, 448.

Ich habe nun auf Anregung des Herrn Prof. Dr. G. Goldschmiedt die Äthylglycolsäure untersucht. Dieselbe wurde nach der Vorschrift von Schreiner aus Monochloressigester und Natriumäthylat dargestellt. Ich habe auf diese Weise aus 200 *g* reinem Chloressigester 139 *g* reinen Äthylglycolsäureester vom constanten Siedepunkt 157°[1] erhalten. Derselbe wurde mit überschüssigem Kalkhydrat verseift, der Überschuss des Kalkes durch Kohlendioxyd ausgefällt und das Filtrat vom Calciumcarbonat bis zur Syrupdicke eingedampft. Beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse, welche analysirt wurde.

0·3558 *g* bei 120° getrockneter Substanz lieferten 0·1974 *g* Calciumsulfat.

In 100 Theilen

| | Gefunden | Berechnet für $(C_4H_7O_3)_2Ca$ |
|---|---|---|
| Ca ....... | 16·30 | 16·26 |

Die Wasserbestimmung an lufttrockener Substanz ausgeführt, ergab einen Krystallwassergehalt von nahezu zwei Molekülen, was mit den Angaben von Heintz in Übereinstimmung steht.

0·8708 *g* lufttrockene Substanz verloren bei 120°, 0·0972 *g* an Gewicht.

In 100 Theilen

| | Gefunden | Berechnet für $(C_4H_7O_3)_2Ca + 2H_2O$ |
|---|---|---|
| $H_2O$ ...... | 11·16 | 12·76 |

Es geht demnach aus diesen Bestimmungen hervor, dass das Salz reiner äthylglycolsaurer Kalk war.

139 *g* des bei 120° getrockneten Salzes wurden in einer Ter Meer-Retorte im langsamen Wasserstoffstrom über freiem Feuer destillirt. Zunächst ging ein farbloses, später gelb

[1] Schreiner (Liebig's Annalen, 197, 8) gibt den Siedepunkt 158°4 L. Mayer (B. B. XVII, 486) 152° bei 727 *mm* an.

gefärbtes Destillat im Gesammtgewichte von 64 *g* über. Durch wiederholte fractionirte Destillation dieser Flüssigkeit beim Drucke von 76 *mm* konnten vorzugsweise drei Fractionen von nahezu constantem Siedepunkte isolirt werden.

Die erste, welche bei dem angegebenen Drucke bei 39° übergegangen war (etwa 8 $cm^3$), sott bei atmosphärem Druck bei 79—80°, roch deutlich nach Alkohol, gab sehr starke Jodoformreaction, mit Benzoylchlorid und Kalilauge geschüttelt, Benzoësäureestergeruch, es war also unzweifelhaft, dass Äthylalkohol vorlag.

Die nächste Fraction von constantem Siedepunkt war Wasser. Schliesslich ging bei 76 *mm* noch eine von 107—110° siedende Fraction über (etwa 13—14 *g*). Die Zwischenfractionen und das bei dem verminderten Drucke über 110° Siedende, waren verhältnissmässig kleine Quantitäten. Es wurde nun dieses in weitaus überwiegender Menge gebildete Reactionsproduct näher untersucht. Es destillirte bei gewöhnlichem Luftdruck von 189—194° über und stellt eine angenehm aromatisch riechende, im Wasser lösliche Flüssigkeit von süsslichem und zugleich brennendem Geschmacke dar.

Bei der Analyse gaben 0·2522 *g* Substanz 0·5295 *g* Kohlensäure und 0·2280 *g* Wasser.

In 100 Theilen

| | Gefunden | Berechnet für $C_7H_{14}O_3$ | Berechnet für $C_6H_{12}O_3$ |
|---|---|---|---|
| C ........ | 57·21 | 57·53 | 54·54 |
| H ........ | 10·04 | 9·59 | 9·09 |

Wie aus obiger Zusammenstellung ersichtlich, stimmen die gefundenen Zahlen mit jenen überein, welche sich für das aus äthyglycolsaurem Kalk zu erwartende Keton $C_7H_{14}O_3$ berechnen, und weichen weit von denjenigen ab, welche Äthylglycolsäureäthylester $C_6H_{12}O_3$ verlangen.

Das Keton $C_7H_{14}O_3$, dem die Structur

$$\begin{array}{c} CH_2-OC_2H_5 \\ | \\ C=O \\ | \\ CH_2-OC_2H_5 \end{array}$$

zukömmt, ist bereits auf anderem Wege dargestellt worden. Grimaux und Lefevre[1] haben es zuerst aus dem Äthoxacetyläthoxacetsäureester durch Verseifung mit Kalilauge und Zersetzung des entstandenen Salzes mit Schwefelsäure dargestellt und Erlenbach[2] hat diese Methode noch verbessert. Es ist also der Diäthyläther des bei der Oxydation von Glycerin neben Glycerinaldehyd entstehenden symmetrischen Dioxyacetons, welches aber bekanntlich in reinem Zustande noch nicht erhalten werden konnte.

Ein eingehender Vergleich des Verhaltens meiner Substanz mit den diesbezüglichen Angaben von Grimaux und Lefevre und von Erlenbach über das Keton lassen keinen Zweifel übrig, dass die Substanzen identisch sind. Die Übereinstimmung erstreckt sich nicht nur auf den Siedepunkt, Geruch und Geschmack, sondern auch noch auf eine Reihe anderer Reactionen, über welche von den genannten Autoren Beobachtungen über ihr Keton zur Verfügung gestellt wurden. Die Substanz reducirt, wie jene, alkalische Kupferlösung und sehr energisch unter Spiegelbildung ammoniakalische Silberlösung. Sie gibt eine leicht lösliche Verbindung mit Natriumdisulfit, ein öliges, nicht krystallisirbares Hydrazon; beim Kochen mit Salzsäure färbt sie sich gelb, dann braun und scheidet schliesslich braune Flocken aus. Metallisches Natrium löst sich in der, mit wasser- und alkoholfreiem Äther vermischten Substanz unter Wasserstoffentwicklung auf.

Im Wasser ist die Substanz löslich, wird aber durch kohlensaures Kalium aus der Lösung abgeschieden. Mit Äther, Alkohol und Chloroform ist sie in jedem Verhältniss mischbar.

Die Verallgemeinerung dieser Reaction zum Behufe der Darstellung von symmetrischen Ätherketonen soll in nächster Zeit versucht werden.

[1] Comptes rendus, 107, S. 914.

[2] Liebig's Annalen, 269, S. 14.

# Über ein Cyanid und eine Carbonsäure des Isochinolins

von

stud. phil. **Berthold Jeiteles.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

Da bis nun, abgesehen von der von Goldschmiedt bei der Oxydation des Papaverins erhaltenen *B* 2. 3. Dimethoxy-py-α-Isochinolincarbonsäure,[1] noch keine Carbonsäure des Isochinolins bekannt ist, versuchte ich auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Goldschmiedt, in dessen Laboratorium ein Cyanid der Base darzustellen und dasselbe zu verseifen. Bedall und Fischer,[2] La Coste,[3] O. Fischer und Körner[4] haben durch Destillation von *o*-chinolinsulfosaurem Kalium mit gelbem Blutlaugensalz, beziehungsweise Cyankalium *o*-Cyanchinolin, dem eine Spur der ana-Verbindung beigemengt war, erhalten. Durch deren Verseifung sind die genannten Autoren zu den entsprechenden Chinolinmonocarbonsäuren gelangt.

Ich verfuhr in ganz analoger Weise und erhielt so ein Cyanid des Isochinolins und bei dessen Verseifung eine Isochinolinmonocarbonsäure, von der ich auch einige Derivate darstellte.

---

[1] Monatshefte für Chemie, IX, S. 778.

[2] B. B. XIV, 2574.

[3] B. B. XV, 196.

[4] B. B. XIII, 765.

**Darstellung des isochinolinsulfosauren Natrons.**

Bereits Hoogewerff und van Dorp, die Entdecker des Isochinolins, haben eine Sulfurirung der Base vorgenommen in der Weise, dass sie Isochinolin mit concentrirter Schwefelsäure durch mehrere Tage in zugeschmolzenen Röhren auf dem Wasserbade erhitzten. Sie erhielten zwei isomere Sulfosäuren, die durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Barytsalze getrennt wurden. Seelemann[1] hat dieses Verfahren modificirt, indem er im offenen Kolben Isochinolin mit concentrirter Schwefelsäure, die 60% Anhydrid enthielt, bei Temperaturen von 110—112° erhitzte. Bei den ersten Sulfonirungen verfuhr ich in dieser Weise, später jedoch nahm ich statt der anhydridreichen Säure rohe, rauchende Schwefelsäure des Handels, ohne dass die Ausbeute, die übrigens von der theoretischen weit entfernt ist, erheblich schlechter wurde. Nur musste die Temperatur bis 200° erhoben werden. Es stimmt dies mit Seelemann's Angaben völlig überein. Der Kolbeninhalt wurde in kaltes Wasser gegossen und mit kohlensaurem Baryt neutralisirt. Die abfiltrirte Lösung, die gelblich gefärbt war, wurde bedeutend eingeengt. Es fielen zuerst lange, reinweisse Nadeln aus, die abgesaugt wurden. Das Filtrat wurde ganz allmälig eingeengt und aus demselben krystallisirten noch beträchtliche Mengen weisser Nadeln aus. Endlich, nachdem selbst nach tagelangem Stehen im Exsiccator keine Krystalle anschossen, wurde zur Trockene verdampft und so das Baryumsalz der zweiten Sulfosäure in warzenförmigen Gebilden erhalten. Dieses ist in heissem Wasser schwer löslich, fällt aber, einmal in Lösung, nur sehr schwer heraus. Die Nadeln hingegen lösen sich in lauem Wasser sehr leicht und krystallisiren beim Erkalten aus. Doch zeigt sich auch hier oft Krystallisationsverzug. Bei der Behandlung mit rauchender Schwefelsäure bei 200° wurde vornehmlich jene Sulfosäure erhalten, deren Barytsalz in Nadeln krystallisirt. Von dem Isomeren erhielt ich nur geringe Quantitäten.

[1] J. f. pr. Ch. 45, S. 241.

Aus dem in Nadeln krystallisirenden Baryumsalze wurde durch Natriumcarbonat das Natriumsalz dargestellt.

Es wurde auf dem Wasserbade scharf getrocknet und mit wasserfreiem, gelben Blutlaugensalz (2 Theile auf 1 Theil sulfosaures Natrium) aus einem knieförmig gebogenen Rohre im Wasserstoffstrome destillirt. Dieses Verfahren empfiehlt sich besser als die Destillation aus einer Retorte, da die Temperatur viel leichter regulirt werden kann. Es konnte jedoch auch unter diesen Verhältnissen eine theilweise Zersetzung des Cyanids in Isochinolin und Cyanwasserstoffsäure nicht ganz vermieden werden. Die Ausbeute betrug gewöhnlich $^1/_5$ bis $^1/_7$ der theoretischen.

Auch beim Chinolin konnte die Ausbeute nicht über $^1/_7$ der theoretischen erhoben werden. Das Destillationsproduct bildet ein gelbes bis röthliches Öl, das nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Ausserdem findet man in der Vorlage wohlausgebildete reinweisse Nadeln. Auch Ammoniak und Blausäure bilden sich, was am Geruche ganz deutlich erkannt wird. Das Destillat wurde in verdünntem Alkohol gelöst. Die Lösung ist grünlich, stark fluorescirend. Nach Wasserzusatz wurde die Lösung ins Vacuum gebracht. Es krystallisirten weisse Nadeln mit einem Stich ins Gelbe, zuweilen auch ins Grüne aus, die bei 134°, nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 135° schmolzen (I). Das Cyanid lässt sich auch ohne verseift zu werden, aus heissem Wasser umkrystallisiren, in welchem es ziemlich schwer löslich ist. Es erstarrt beim Erkalten in kleinen, gelblichen Nadeln, nachdem die Flüssigkeit milchig geworden. (Analyse II bezieht sich auf die aus Wasser umkrystallisirte Substanz). Ganz rein lässt sich das Cyanid nur durch Sublimation erhalten, die schon bei 100° zum Theile und bei 120° ziemlich rasch von statten geht. Es stellt dann ganz reinweisse Nadeln dar (III).

I. 0·1841 *g* lieferten 0·5229 *g* $CO_2$ und 0·0685 *g* $H_2O$.

II. 0·1737 *g* lieferten 0·4928 *g* $CO_2$ und 0·0592 *g* $H_2O$.

III. 0·1601 *g* gaben 26·5 $cm^3$ feuchten Stickstoff bei 22° C. und 751 *mm* Barometerdruck.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | | Berechnet für $C_9H_6N.CN$ |
|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | |
| C | 77·46 | 77·37 | — | 77·92 |
| H | 4·13 | 3·78 | — | 3·89 |
| N | — | — | 18·52 | 18·18 |

Das Cyanid ist in Säuren, selbst sehr verdünnten, äusserst leicht löslich, indem es mit denselben Salze bildet, in ähnlicher Weise wie Isochinolin selbst. Das salzsaure Salz bildet gelbliche Nadeln und ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich. Mit Platinchlorid bildet es ein Doppelsalz, büschelförmige, gelbe Krystallnadeln, die, in heisser, concentrirter Salzsäure leicht löslich, beim Erkalten sich langsam abscheiden.

0·1981 *g* der bei 100° getrockneten Substanz lieferten, im Tiegel geglüht, 0·0529 *g* metallisches Platin.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $(C_9H_6NCNHCl)_2PtCl_4$ |
|---|---|---|
| Pt | 26·7 | 27·08 |

**Verseifung des Isochinolincyanids.**

Das Cyanid ist verhältnissmässig sehr beständig und nur sehr schwierig verseifbar. Selbst durch 6 Stunden fortgesetztes Kochen mit rauchender Salzsäure unter fortwährendem Ersatz der verdampften Säuremenge führte noch keine Verseifung herbei, ebenso zweistündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre. Nach dem Neutralisiren mit Ammoniak fiel in beiden Fällen ein weisser Niederschlag aus, der den Schmelzpunkt des Cyanisochinolins zeigte. Erst dreistündiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure bei 150—160° im zugeschmolzenen Rohre hatte den erwünschten Erfolg. Beim Öffnen der Röhre zeigte sich kein Druck. Der Röhreninhalt, vor dem Erwärmen eine röthlich gefärbte, klare Lösung, bestand nach dem Öffnen aus einer compacten Krystallmasse weisser

Nadeln, dem salzsauren Salz der Isochinolinmonocarbonsäure. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, worin die Nadeln äusserst leicht löslich sind, und scharfem Abpressen der röthlich gefärbten Mutterlauge, wurde die Substanz analysirt.

0·3572 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·2428 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_9H_6NCO_2H.HCl$ |
|---|---|---|
| Cl ....... | 16·81 | 16·94 |

0·4171 *g* lufttrockener Substanz gaben bei anhaltendem Trocknen bei 100° einen Verlust von 0·0599 *g* $H_2O$, der zwei Molekülen Krystallwasser entspricht.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für 2 Moleküle $H_2O$ |
|---|---|---|
| $H_2O$ ...... | 14·36 | 14·66 |

Die Substanz ist in Alkohol löslich und fällt auf Ätherzusatz aus.

Platindoppelsalz: Eine heisse, concentrirte Lösung in rauchender Salzsäure wurde mit Platinchlorid versetzt. Es fielen zum Theile schon in der Hitze, reichlicher beim Erkalten, gekrümmte, gelbe Nadeln aus, die beim Liegen an der Luft ihr glänzendes Aussehen bald verloren.

I. 0·2733 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·3133 *g* $CO_2$ und 0·0573 *g* $H_2O$.

II. 0·2527 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben, im Tiegel eingeäschert, 0·0653 *g* metallisches Platin.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $(C_9H_6NCO_2HHCl)_2PtCl_4$ |
|---|---|---|---|
| | I | II | |
| C ....... | 31·26 | — | 31·76 |
| H ........ | 2·32 | — | 2.11 |
| Pt........ | — | 25·86 | 25·72 |

**Darstellung der freien Säure.**

Das Chlorhydrat wurde zur Neutralisation der additionell gebundenen Salzsäure mit der berechneten Menge titrirten Ammoniaks versetzt. Ein Überschuss des letzteren musste vermieden werden, damit die Bildung eines Ammonsalzes der Säure verhindert werde. Es entstand sofort ein weisser Niederschlag, der in heissem Wasser sehr schwer löslich war, aber beim Erkalten der Lösung sich schwierig und nur theilweise in schwach gelbgefärbten Nadeln abschied. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 272°, nachdem bei 247—250° Schwarzfärbung auftritt. Die vom Niederschlage abfiltrirte Lösung wurde zur Trockene eingedampft, mit heissem Alkohol aufgenommen, der das gebildete Ammonchlorid ungelöst zurückliess. Die Säure ist in heissem Alkohol ziemlich schwer löslich und fällt beim Erkalten der Lösung in gut ausgebildeten Nadeln aus. Die Substanz gab beim Trocknen bei 100° kein Wasser ab.

0·2357 *g* lieferten 0·0850 *g* $H_2O$ und 0·5952 *g* $CO_2$.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_9H_6NCO_2H$ |
|---|---|---|
| C ........ | 68·87 | 69·36 |
| H ........ | 4·00 | 4·04 |

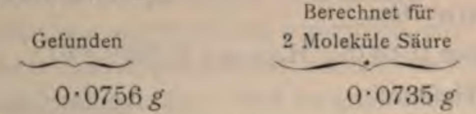
Als Derivat des Isochinolins gibt die Substanz mit Säuren, als Carbonsäure mit Basen, Salze. Das salzsaure und das salpetersaure Salz zeichnen sich durch prachtvolle Fluorescenz ihrer wässerigen Lösungen aus. Die wässerige Lösung des salzsauren Salzes ist röthlich gefärbt und fluorescirt bläulich, die des salpetersauren Salzes gelblich und fluorescirt grün.

Salpetersaures Salz. Durch Kochen der Säure mit concentrirter Salpetersäure und Eingiessen in kaltes Wasser wurde ein voluminöser, gelblich gefärbter Krystallbrei erhalten. Aus heissem Wasser, worin derselbe äusserst leicht löslich ist, schossen beim Erkalten grosse, büschelförmig aggregirte Nadeln an, die bei 218—220° unter stürmischer Gasentwickelung schmolzen. Bei weiterem Erwärmen wurde der Inhalt der

Capillare wieder fest und verflüssigte sich endlich bei 262°. Dass sich thatsächlich bloss ein salpetersaures Salz und keine Nitroverbindung gebildet, zeigte eine qualitative Prüfung auf Salpetersäure der bei 100° getrockneten Substanz — mit Eisensulfat und concentrirter Schwefelsäure — in wässeriger Lösung, sowie eine Titration der Substanz mit $^1/_{10}$ normaler Natronlauge.

0·2169 *g* Substanz verbrauchten zur Neutralisation 18·9 *cm*$^3$ $^1/_{10}$ normaler Natronlauge.

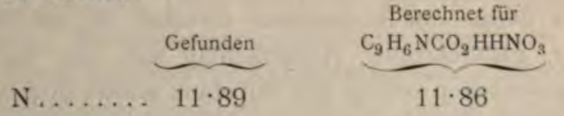
Verbrauch an NaOH:



| Gefunden | Berechnet für 2 Moleküle Säure |
|---|---|
| 0·0756 *g* | 0·0735 *g* |

0·2383 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben 25 *cm*$^3$ feuchten Stickstoff bei 21° C. und 756·5 *mm* Barometerdruck.

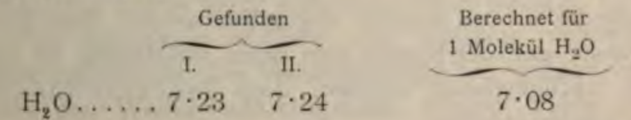
In 100 Theilen:



| | Gefunden | Berechnet für $C_9H_6NCO_2HHNO_3$ |
|---|---|---|
| N ........ | 11·89 | 11·86 |

I. 0·1715 *g* verloren bei 100° 0·0124 *g* $H_2O$.
II. 0·2569 *g* verloren bei 100° 0·0186 *g* $H_2O$.

In 100 Theilen:

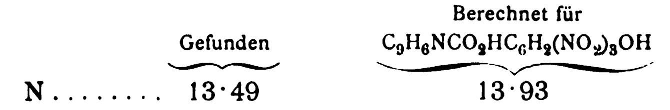


| | Gefunden I. | Gefunden II. | Berechnet für 1 Molekül $H_2O$ |
|---|---|---|---|
| $H_2O$...... | 7·23 | 7·24 | 7·08 |

Pikrinsäureverbindung der Isochinolincarbonsäure. Eine heisse, alkoholische Lösung der Säure wurde mit der molecularen Menge Pikrinsäure, ebenfalls in heisser, alkoholischer Lösung versetzt. Beim Erkalten fielen gelb gefärbte Krystalle aus, die aus heissem Alkohol unter Zusatz von etwas Pikrinsäure umkrystallisirt wurden. Ihr Schmelzpunkt lag bei 212—213°.

0·1669 *g* Substanz gaben 20 *cm*$^3$ feuchten Stickstoff bei 22° C. und 755·5 *mm* Barometerdruck.

In 100 Theilen:



| | Gefunden | Berechnet für $C_9H_6NCO_2HC_6H_2(NO_2)_3OH$ |
|---|---|---|
| N ........ | 13·49 | 13·93 |

Kupfersalz: Eine heisse, wässerige Lösung der Säure wurde mit Kupferacetat unter Zusatz weniger Tropfen Essigsäure versetzt. Es fiel sofort ein blauer, krystallinischer Niederschlag aus, der in heissem Wasser unlöslich war. Er wurde abfiltrirt, sorgfältig gewaschen, bei 100° getrocknet und der Analyse unterworfen.

0·1215 *g* gaben 0·0415 *g* $H_2O$ und 0·2599 *g* $CO_2$.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $(C_9H_6NCO_2)_2Cu$ |
|---|---|---|
| C ........ | 58·35 | 58·93 |
| H ........ | 3·79 | 2·94 |

Bromadditionsproduct. Eine kalte, gesättigte Lösung der Säure wurde mit Bromwasser versetzt. Es fiel sofort ein amorpher, gelblichrother Niederschlag aus, der mit kaltem Wasser gewaschen wurde. Die Substanz wurde über Kalk und Schwefelsäure gestellt und gab das lose gebundene Brom successive ab, was sich an dem ganz deutlichen Bromgeruch zeigte, den die Substanz selbst nach mehrwöchentlichem Stehen im Exsiccator noch hatte. Von einer Analyse musste bei dieser Unbeständigkeit des Körpers abgesehen werden. Beim Kochen mit Wasser gab der Körper sein Brom vollständig ab und es konnte nachgewiesen werden, dass Isochinolincarbonsäure wieder entstand.

### Oxydation der Isochinolincarbonsäure mit Kaliumpermanganat.

Isochinolin und seine Derivate liefern, wie Hoogewerff und van Dorp,[1] später Goldschmiedt[2] gezeigt, bei Oxydation mit Chamaeleonlösung bei Gegenwart freier Säure Phtalsäure, respective ihre Derivate, und Cinchomeronsäure; in neutraler Lösung, wie Goldschmiedt beobachtet, Phtalimid

[1] Recueil des trav. chim. des Pays Bas. IV, p. 285.

[2] Monatshefte für Chemie, IX, 677.

und Cinchomeronsäure. Dieses Verhalten bietet bekanntlich ein Mittel, aus den Oxydationsproducten auf die Constitution der substituirten Isochinoline einen Schluss zu ziehen. Um nun die Stelle, wo die Carboxylgruppe in den Isochinolinring eingetreten war, sicherzustellen, wurden Oxydationen sowohl in saurer, als auch neutraler Lösung vorgenommen und auch die Temperatur bei verschiedenen Operationen verschieden gewählt. Die Ausbeute war in allen Fällen eine äusserst schlechte, so dass 16 *g* oxydirt werden mussten, um nur die zur Analyse nothwendige Menge des Oxydationsproductes zu erhalten.

Ich erhielt, wie aus Späterem ersichtlich, eine Benzoltricarbonsäure, die in ihren Eigenschaften mit der von v. Baeyer[1] entdeckten Hemimellithsäure eine so grosse Übereinstimmung zeigt, dass ich nicht Anstand nehme, sie für identisch mit derselben zu erklären. Die Oxydation wurde unter folgenden Bedingungen vorgenommen. Es wurden 4 *g* der Isochinolincarbonsäure in 1 *l* Wasser suspendirt und durch kohlensaures Natrium in Lösung gehalten. Unter Erwärmen auf 100° wurde allmälig 4-procentige Kaliumpermanganatlösung eingetragen und die Lösung durch Einleiten von Kohlensäure, sowie zeitweises Eingiessen verdünnter Salzsäure möglichst neutral gehalten. Nach Verbrauch von 20—25 *g* Kaliumpermanganat schien die Oxydation beendigt, da auf weiteren Zusatz von Chamaeleon keine Entfärbung eintrat. Die geringe Menge des überschüssigen Chamaeleons wurde durch schweflige Säure entfärbt. Es wurde nun vom Braunstein abfiltrirt und letzterer mehrmals mit Wasser ausgekocht. Die Waschflüssigkeiten wurden vereinigt und auf dem Wasserbade eingeengt. Hierauf wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und so lange mit Äther, dem etwas Alkohol beigemischt war, ausgeschüttelt, als derselbe noch etwas aufnahm. Nach dem Abdunsten desselben hinterblieben weisse Krystalle, die auffallenderweise einen nicht unbeträchtlichen Aschengehalt zeigten. Sie wurden mit etwas verdünnter Schwefelsäure gekocht und umkrystallisirt. Die erste Fraction bildete bräunlich gefärbte Blättchen, die ebenfalls noch Aschenrückstand mit alkalischer Reaction aufwiesen. Die Sub-

[1] Annalen, Supplement 7, S. 31.

stanz sinterte bei 259° und schmolz bei 275° unter Gasentwickelung. Es wurde ein neutrales Silbersalz dargestellt, indem die Substanz mit Ammoniak eingedunstet wurde, wobei sich strahlige Krystallnadeln zeigten, und dieses Ammonsalz heiss mit salpetersaurem Silber gefällt. Das Silbersalz stellt mikroskopische, feine Nadeln dar, die in Wasser fast unlöslich sind. Das direct durch Fällung gewonnene und gewaschene Salz wurde analysirt.

0·1657 *g* der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0·1180 *g* $CO_2$, 0·0199 *g* $H_2O$ und 0·0992 *g* Ag.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_3 \begin{cases} COOAg \\ COOAg \\ COOAg \end{cases}$ |
|---|---|---|
| C | 19·42 | 20·33 |
| H | 1·33 | 0·56 |
| Ag | 59·86 | 61·03 |

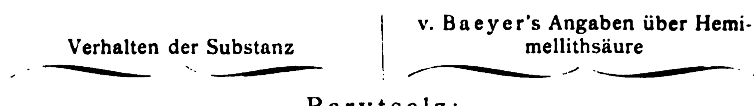
Nach dieser Analyse stellt sich die Substanz als neutrales Silbersalz einer Benzoltricarbonsäure dar, wenn auch nicht in ganz reinem Zustande.

Der Rest der Substanz wurde mit wenigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade bis zur Syrupdicke eingeengt und in Alkohol gegossen. Hiebei fiel schwefelsaures Kali aus. Die Substanz, die in Lösung ging, wurde nach dem Abdunsten des Alkohols aus Wasser umkrystallisirt. Sie fällt sehr langsam aus und bildet reinweisse Blättchen, die bei 175° zu sintern beginnen und bei 180° flüssig werden. Im Röhrchen wurde ein nadelförmiges Sublimationsproduct (Phtalsäure) beobachtet und auch Benzoësäuregeruch trat beim Erhitzen auf. Nach längerem Erhalten auf dieser Temperatur wurde als Schmelzpunkt 120° beobachtet.

Die Substanz gab mit basischem Bleiacetat einen flockigen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag. Das Ammonsalz krystallisirte strahlig. Das Silbersalz verpuffte beim Erhitzen. Mit Barythydrat entstand ein voluminöser Niederschlag, der, aus heissem Wasser umkrystallisirt, Prismen darstellte. Um die

Identität dieser Substanz mit Hemimellithsäure zu verdeutlichen, stelle ich das Verhalten derselben mit den von v. Baeyer gemachten Angaben über Hemimellithsäure in Parallele.

| Verhalten der Substanz | v. Baeyer's Angaben über Hemimellithsäure |
| --- | --- |
| **Schmelzpunkt:** | |
| Bei 175° Sinterung, 189° Verflüssigung. Nach längerem Erhalten auf dieser Temperatur Schmelzpunkt 120°; nadelförmiges Sublimationsproduct, Benzoësäuregeruch. | »Sie fängt bei 185° etwa an zu schmelzen, ein Theil bleibt aber noch weit über dieser Temperatur fest. Hält man sie längere Zeit geschmolzen, so erstarrt sie zu einer krystallinischen Masse, die schon bei 125° schmilzt. Während des Schmelzens sublimiren lange Nadeln, welche die grösste Ähnlichkeit mit Phtalsäureanhydrid zeigen. Zu gleicher Zeit nimmt man den Geruch von Benzoësäure wahr«. |
| **Bleiacetat:** | |
| In Essigsäure unlöslicher flockiger Niederschlag. | »Flockiger Niederschlag, der in überschüssiger Essigsäure schwer löslich ist«. |
| **Ammonsalz:** | |
| Strahlig krystallinisch, in Wasser sehr leicht löslich. | »Ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt beim Verdunsten auf dem Uhrglase strahlig«. |
| **Silbersalz:** | |
| Verpufft beim Erhitzen. | »Beim schnellen Erhitzen verpufft das Silbersalz«. |



| Verhalten der Substanz | v. Baeyer's Angaben über Hemimellithsäure |
|---|---|
| **Barytsalz:** | |
| Aus der wässerigen Lösung der Säure fällt Barytwasser einen weissen Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren Nadeln bildet. | »Barytwasser fällt eine concentrirte Lösung; Lösung des Barytsalzes krystallisirt in kurzen, dicken Nadeln«. |

Es erscheint somit Hemimellithsäure als Oxydationsproduct dieser Isochinolincarbonsäure. Hieraus folgt, dass die Carboxylgruppe in den Benzolkern, und zwar entweder in *o*- oder ana-Stellung zum Stickstoffatom eingetreten ist. Die Oxydation wäre nach folgendem Schema verlaufen.

```
        COOH
         |
         C    CH                      C.COOH
    CH //\ C /\\ CH             CH //\ C.COOH
       |   ||   |                  |   ||
    CH \\ /C\ // N              CH \\ / C.COOH
        CH    CH      ......         CH

oder

        CH    CH                     CH
    CH //\ C /\\ CH             CH //\  C.COOH
       |   ||   |                  |   |
    CH \\ / \ // N              CH \\ / C.COOH
         C    CH      ......        C.COOH
        COOH
```

Claus und Raps[1] haben für die Sulfosäure, deren Barytsalz zuerst in langen Nadeln ausfällt, welche also die von mir verwendete war, die β-Stellung der Sulfogruppe für wahrscheinlich gehalten. Sie stützten sich hiebei auf theoretische Erwägungen unter Zugrundelegung der Claus'schen Isochinolinformel und auf das Verhalten der aus den Sulfosäuren gewonnenen Oxyisochinoline. Später hat aber Gutzeit[2] im

[1] J. f. pr. Ch. 45. S. 241.
[2] J. f. pr. Ch. 47. S. 437.

Claus'schen Laboratorium aus dem Amidoisochinolin, für welches durch die Untersuchungen von Claus und Hoffmann,[1] sowie durch die im hiesigen Laboratorium von Fortner[2] ausgeführten Versuche übereinstimmend die *o*- oder ana-Stellung sichergestellt ist, ein Oxyisochinolin dargestellt, welches dem früher aus der Sulfosäure bereiteten »zum Verwechseln ähnlich ist«. Daraus würde sich ergeben, dass Claus jetzt für diese Sulfosäure die Stellung *o*- oder ana- für nicht unwahrscheinlich hält, was auch mit dem, bei der Oxydation der aus dieser Sulfosäure dargestellten Isochinolincarbonsäure, gewonnenen Resultate in Übereinstimmung stehen würde.

Bei anderen Oxydationen, die bei 60—80°, unter strenger Wahrung der Neutralität, vorgenommen wurden, wurde im Ätherauszuge in geringer Menge eine Substanz erhalten, die bei etwa 100° sinterte, bei 110—130° unter Gasentwickelung sich verflüssigte, bei 180° wieder fest wurde und endlich gegen 225° schmolz. Beim Kochen dieser Substanz mit Kalilauge wurde qualitativ Bildung von Ammoniak nachgewiesen, was für die Bildung eines Imids bei der Oxydation der Isochinolincarbonsäure spricht. Der Schmelzpunkt von 225°, der dem Phtalimid entspricht, sowie das Verhalten der Substanz bei höherer Temperatur deutet wohl darauf hin, dass eine, wenn auch etwas verunreinigte, Phtalimidcarbonsäure vorliege, die, wie es ja sehr wahrscheinlich ist, Kohlensäure abspaltet, um endlich in Phtalimid überzugehen.

Die mit Äther erschöpfte, noch saure Oxydationsflüssigkeit wurde mit kohlensaurem Natrium genau neutralisirt, eingedampft und in das doppelte Volum Alkohol eingegossen. Es wurde von den ausgeschiedenen Mineralsalzen abfiltrirt, der Alkohol verdampft und der wässerige Rückstand mit überschüssigem Kupferacetat versetzt. Es entstand ein hellblauer, krystallinischer Niederschlag, der sich beim Kochen noch vermehrte, im Ganzen aber doch nicht beträchtlich war. Das Kupfersalz wurde in Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff gefällt und die vom Schwefelkupfer filtrirte Lösung, die röth-

---

[1] J. f. pr. Ch., S. 265.

[2] Monatshefte für Chemie, XIV. 146.

lich gefärbt war, eingedunstet. Es fiel eine geringe Menge brauner Krystalle aus, die auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren nicht rein wurden. Dementsprechend ist auch der Schmelzpunkt nicht scharf, und es ist nicht fraglich, dass ein Gemenge vorliegt. Auf dessen Trennung musste wegen der geringen Menge verzichtet werden, doch machen es einige Versuche im höchsten Grade wahrscheinlich, dass der Hauptbestandtheil dieser Substanz, die hier zu erwartende Cinchomeronsäure ist. Dafür spricht, dass die Substanz in Salzsäure löslich ist und dass aus dieser Lösung prismatische, gelbe Krystalle erhalten werden können; ferner, dass eine Probe der Säure, mit Kalk destillirt, ein nach Pyridin riechendes Öl gibt, das, mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt, ein Doppelsalz liefert, welches unter dem Mikroskope ganz so aussieht, wie das aus reinem Pyridin unter gleichen Verhältnissen dargestellte Chlorplatinat.

# SITZUNGSBERICHTE

DER

# MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN CLASSE

DER KAISERLICHEN

## AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.


**CIII. BAND. ABTHEILUNG III.**

JAHRGANG 1894. — HEFT I BIS X.

(MIT 18 TAFELN UND 8 TEXTFIGUREN.)

WIEN, 1894.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

**IN COMMISSION BEI F. TEMPSKY,**

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

# INHALT.

# SITZUNGSBERICHTE

DER

# KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

## MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

### CIII. BAND. I. HEFT.

ABTHEILUNG III.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER ANATOMIE UND PHYSIOLOGIE DES MENSCHEN UND DER THIERE, SOWIE AUS JENEM DER THEORETISCHEN MEDICIN.

# I. SITZUNG VOM 4. JÄNNER 1894.

Der Vorsitzende gibt Nachricht von dem am 1. Jänner l. J. erfolgten Ableben des ausländischen correspondirenden Mitgliedes dieser Classe Herrn Professor Dr. Heinrich Hertz in Bonn.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Der Secretär legt die aus dem erschienenen 60. Band (Jahrgang 1893) veranstaltete Collectiv-Ausgabe der Berichte der Commission für Erforschung des östlichen Mittelmeeres (Zweite Reihe), ferner das Heft X (December 1893) der Monatshefte für Chemie vor.

Das k. k. Ministerium für Cultus und Unterricht übermittelt ein im Gesandtschaftswege für die Bibliothek der kaiserl. Akademie eingelangtes Druckwerk: »Études des Gîtes Minéraux de la France«, publicirt im Auftrage des französischen Ministeriums der öffentlichen Arbeiten.

Das Präsidium der mathematischen Gesellschaft an der kaiserl. Universität in Moskau ladet die kaiserl. Akademie zur Theilnahme an der aus Anlass des 25jährigen Bestandes dieser Gesellschaft am 21. Jänner l. J. daselbst stattfindenden feierlichen Sitzung ein.

Das ungarische Central-Bureau für ornithologische Beobachtungen in Budapest zeigt an, dass diese neugegründete Anstalt mit 1. Jänner 1894 ihre Thätigkeit in der Organisirung des Beobachtungsnetzes begonnen hat.

Das w. M. Herr Prof. L. Pfaundler übersendet eine Arbeit aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität in Graz von Prof. Dr. F. Streintz: »Über eine Beziehung zwischen der elektromotorischen Kraft des Daniell-Elementes und dem Verhältnisse des Salzgehaltes seiner Lösungen.«

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. F. Mertens in Graz übersendet eine Abhandlung: »Über die Fundamentalgleichung eines Gattungsbereiches algebraischer Zahlen.«

Herr Prof. Dr. C. Nicoladoni in Innsbruck übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Die Skoliose des Lendensegmentes.« (Fortsetzung.)

Das w. M. Herr Hofrath C. Claus überreicht eine für die Denkschriften bestimmte Abhandlung unter dem Titel: »Zoologische Ergebnisse der Tiefsee-Expedition im östlichen Mittelmeere auf S. M. Schiff »Pola«. III. Die Holocypriden und ihre Entwicklungsstadien. Gesammelt 1890, 1891, 1892, 1893.«

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer überreicht eine Mittheilung von Dr. R. Daublebsky v. Sterneck: »Abzählung der Primzahlen von der Form $100n+1$«.

Der Secretär Herr Hofrath J. Hann überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: »Beiträge zum täglichen Gange der meteorologischen Elemente in den höheren Luftschichten.«

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Loewy, M., Recherches sur la détermination des constantes des chlichés photographiques du ciel. Paris, 1893; 4⁰.

Ministère des Trauvaux publics, Études des Gîtes Minéraux de la France. Publiées sous les auspices de M. le Ministre de Travaux publics par le Service des Topo-

graphies souterraines. Bassin houiller et permin d'Autun et d'Épinac. Fascicule IV. Flore Fossilie. $\text{II}^{\text{me}}$ Partie par B. Renault. (Atlas). Paris, 1893; 4°.

Mayor, A., Louis Agassiz, sa vie et sa correspondance. Traduit de l'Anglais. (Orné d'un portrait d'Agassiz.) Neuchâtel, 1887; 8°.

Vincenti Giusèppe. La Fonografia universale Michela e la Fono-Telegrafia universale Vincenti. Torino 1893; Folio.

---

## II. SITZUNG VOM 11. JÄNNER 1894.

Das k. k. Finanzministerium übermittelt ein Exemplar der von demselben verfassten Tabellen zur Währungs-Statistik.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. J. Wiesner übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Pflanzenphysiologische Mittheilungen aus Buitenzorg.« I. II.

Herr Professor Dr. L. Weinek, Director der k. k. Sternwarte in Prag, übermittelt weitere Fortsetzungen seiner neuesten Mondarbeiten.

Herr Prof. Dr. J. Finger in Wien übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: »Das Potential der inneren Kräfte und die Beziehungen zwischen den Deformationen und den Spannungen in elastisch isotropen Körpern bei Berücksichtigung von Gliedern, die bezüglich der Deformationselemente von dritter, beziehungsweise zweiter Ordnung sind«.

Die Herren Professoren Dr. J. Mauthner und Dr. W. Suida in Wien übersenden eine gemeinsam ausgeführte Arbeit unter dem Titel: »Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins« (I. Abhandlung).

Herr Prof. Dr. R. v. Lendenfeld in Czernowitz übersendet als Anhang zu seiner Abhandlung: »Tetractionelliden der Adria« eine Mittheilung über die Lithistiden.

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht eine im I. chemischen Universitäts - Laboratorium in Wien von den

Herren Dr. J. Herzig und Th. v. Smoluchowski ausgeführte Arbeit: »Zur Kenntniss des Aurins«.

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Wien überreicht eine Abhandlung: »Über die Anzahl der Darstellungen einer ganzen Zahl durch gewisse Formen«.

Herr J. Liznar, Adjunct der k. k. Centralanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus in Wien, überreicht den fünften und zugleich letzten vorläufigen Bericht über die im verflossenen Sommer von ihm ausgeführten erdmagnetischen Messungen.

---

## III. SITZUNG VOM 18. JÄNNER 1894.

Der Secretär legt das erschienene Heft VIII (October 1893) des 102. Bandes der Abtheilung II. a. der Sitzungsberichte vor.

Das k. k. Ackerbau-Ministerium übermittelt ein Exemplar des von demselben veröffentlichten Werkes: »Geologisch-bergmännische Karten mit Profilen von Idria nebst Bildern von den Quecksilber-Lagerstätten in Idria.«

Herr Prof. Dr. R. v. Wettstein übersendet eine im botanischen Institute der k. k. deutschen Universität Prag ausgeführte Arbeit von Dr. Friedrich Czapek, betitelt: »Zur Kenntniss des Milchsaftsystems der Convolvulaceen«.

Herr Dr. Stanislaus Klemensiewicz, Professor am k. k. Gymnasium in Rzeszow, übersendet eine Abhandlung: »Beiträge zur geographischen Verbreitung der Schmetterlinge in Galizien.«

Das w. M. Herr Hofrath Prof. C. Claus überreicht eine Abhandlung des Herrn Carl Grafen Attems in Wien, betitelt: »Die Copulationsfüsse der Polydesmiden.«

Ferner überreicht Herr Hofrath Claus eine Arbeit des Herrn A. König in Wien, unter dem Titel: »*Hemispeiropsis comatulae*, eine neue Gattung der Urceolariden.«

Das c. M. Herr Oberst A. v. Obermayer überreicht den Bericht über die im vorigen Jahre in Gemeinschaft mit Herrn Hauptmann A. Schindler im Auftrage der kaiserl. Akademie ausgeführte »Trigonometrische Höhenbestimmung des hohen Sonnblick, in der Goldberggruppe der hohen Tauern«.

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer überreicht eine Mittheilung des Herrn Prof. Dr. E. Kobald in Leoben über eine »Verallgemeinerung eines Appel'schen Satzes aus der Theorie der Wärmeleitung«.

Das c. M. Herr Prof. K. Grobben in Wien überreicht eine Abhandlung: »Zur Kenntniss der Morphologie, der Verwandtschaftsverhältnisse und des Systems der Mollusken.«

Herr Prof. Dr. Ed. Lippmann in Wien überreicht eine Abhandlung: »Über ein isomeres Jodmethyl-Brucin.«

Herr Dr. Gustav Jäger in Wien überreicht eine Abhandlung: »Über die Beziehung zwischen Helligkeit und Eigenbewegung der Fixsterne«.

---

# SITZUNGSBERICHTE

DER

# KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

## MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIII. BAND. II. HEFT.

## ABTHEILUNG III.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER ANATOMIE UND PHYSIOLOGIE DES MENSCHEN UND DER THIERE, SOWIE AUS JENEM DER THEORETISCHEN MEDICIN.

## IV. SITZUNG VOM 1. FEBRUAR 1894.

Der Vorsitzende gedenkt des Verlustes, welchen die kaiserliche Akademie und speciell diese Classe durch das am 25. Jänner l. J. erfolgte Ableben des wirklichen Mitgliedes Herrn Hofrath Prof. Dr. Emil Weyr erlitten hat.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide über diesen Verlust durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Das Curatorium der Schwestern Fröhlich-Stiftung in Wien übermittelt die diesjährige Kundmachung über die Verleihung von Stipendien aus dieser Stiftung zur Unterstützung bedürftiger und hervorragender schaffender Talente auf dem Gebiete der Kunst, Literatur und Wissenschaft.

Herr Prof. Dr. A. Adamkiewicz in Wien übersendet eine Arbeit unter dem Titel: »Die Stauungspapille und ihre Bedeutung als eines Zeichens von gesteigertem Druck in der Höhle des Schädels«.

Herr Dr. Alfred Nalepa, Professor am k. k. Staatsgymnasium in Wien (IV. Bezirk), übersendet eine vorläufige Mittheilung über »Neue Gallmilben« (9. Fortsetzung).

Der Secretär legt folgende behufs Wahrung der Priorität eingesendete versiegelte Schreiben vor, und zwar:

Von Herrn Dr. Alexander Marmorek in Wien

1. »Neues Heilverfahren gegen die septischen Krankheiten«,
2. »Über den Ersatz der chirurgischen Drainage«;

ferner von Herrn Friedrich Strohmer, Vorstand der chemisch-technischen Versuchsstation des Centralvereines für

Rübenzucker-Industrie in der österreichisch-ungarischen Monarchie in Wien

3. »Beitrag zur Prophylaxis parasitärer Krankheiten der landwirthschaftlichen Culturpflanzen«.

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht zwei im pharmacognostischen Institute der Universität Lemberg ausgeführte Arbeiten:

1. »Über die α-Epichlorhydrin-Verbindungen« von Prof. L. Niemiłowicz.
2. »Über eine neue pyknometrische Dichtebestimmungsmethode der weichen Fette« von Z. Zawalkiewicz.

---

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Obermayer, A. v., Zur Erinnerung an Josef Stefan, k. k. Hofrath und Professor der Physik an der Universität in Wien. Wien und Leipzig, 1893; 8⁰.

## V. SITZUNG VOM 8. FEBRUAR 1894.

In Verhinderung des Herrn Vicepräsidenten führt Herr Intendant Hofrath Ritter v. Hauer den Vorsitz.

Der Vorsitzende gedenkt des Verlustes, welchen die kaiserliche Akademie und speciell diese Classe durch das am 6. Februar l. J. in Abbazia erfolgte Ableben des wirklichen Mitgliedes Herrn Hofrath Prof. Dr. Theodor Billroth erlitten hat.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide über diesen Verlust durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Wiesner übersendet die dritte pflanzenphysiologische Mittheilung aus Buitenzorg unter dem Titel: »Über den vorherrschend ombrophilen Charakter des Laubes der Tropengewächse«.

Von dem k. u. k. Oberlieutenant Herrn Victor Dziubiński in Peterwardein wird ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität eingesendet, welches die Aufschrift führt: »Gaskraft-Motor«.

Das w. M. Herr Hofrath A. Kerner v. Marilaun bespricht eine Abhandlung von Dr. E. v. Halácsy, welche den Titel führt: »Beiträge zur Flora von Epirus«.

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Wilhelm Webers Werke, herausgegeben von der königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. IV. Bd. Galvanismus und Elektrodynamik. II. Theil. Besorgt durch Heinrich Weber. (Mit 4 Tafeln und Abbildungen im Texte.) Berlin, 1894; 8°. — VI. Bd. Mechanik der menschlichen Gehwerkzeuge. Besorgt durch Friedrich Merkel und Otto Fischer. (Mit 17 Tafeln und Abbildungen im Texte.) Berlin, 1894; 8°.

---

## VI. SITZUNG VOM 15. FEBRUAR 1894.

Das Executiv-Comité des unter dem Allerhöchsten Protectorate Sr. k. und k. apost. Majestät stehenden VIII. Internationalen Congresses für Hygiene und Demographie ladet die kaiserliche Akademie zur Theilnahme an diesem Congresse, welcher vom 1. bis 9. September d. J. in Budapest tagen wird, ein und übermittelt ein hierauf bezügliches vorläufiges Programm.

Das w. M. Herr Hofrath Ad. Lieben überreicht eine Abhandlung von Dr. Ad. Jolles in Wien, betitelt: »Das Margarin, seine Verdaulichkeit und sein Nährwerth im Vergleich zu reiner Naturbutter«.

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht eine im I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien von Dr. J. Herzig ausgeführte Arbeit: »Über Brasilin und Hämatoxylin«.

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer überreicht eine Abhandlung von Dr. K. Zsigmondy in Wien: »Über die Anzahl derjenigen ganzen ganzzahligen Functionen $n$-ten Grades von $x$, welche in Bezug auf einen gegebenen Primzahlmodul eine vorgeschriebene Anzahl von Wurzeln besitzen«.

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Denkschriften der medicinisch - naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Jena. (3. Bd. II. Theil). Vergleichend-anatomische und entwickelungsgeschichtliche Untersuchungen

an Walthieren, von W. Kükenthal. (Mit 12 Tafeln und 115 Abbildungen im Text.) Jena, 1893; 4°.

Mitscherlich Alexander, Erinnerung an Eilhard Mitscherlich 1794—1863. Berlin, 1894; 8°.

The collected Papers of Sir W. Bowman. (Vol. I and II.) Edited for the Committee of the »Bowman Testimonial Fund« by J. Burdon-Sanderson and J. W. Hulke. Presented by Harriet Lady Bowman. London, 1892; 4°.

---

# SITZUNGSBERICHTE

DER

# KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

---

## MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

---

CIII. BAND. III. HEFT.

---

ABTHEILUNG III.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER ANATOMIE UND PHYSIOLOGIE DES MENSCHEN UND DER THIERE, SOWIE AUS JENEM DER THEORETISCHEN MEDICIN.

## VII. SITZUNG VOM 1. MÄRZ 1894.

Der Secretär legt das erschienene Heft I (Jänner 1894) des 15. Bandes der Monatshefte für Chemie, ferner das Register zum 14. Bande (Jahrgang 1893) dieser Monatshefte vor.

Das w. M. Herr Prof. L. Pfaundler übersendet eine Arbeit aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität in Graz von Prof. Dr. I. Klemenčič: »Über die Magnetisirung von Eisen- und Nickeldraht durch schnelle elektrische Schwingungen«.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. A. Weiss in Prag übersendet eine Arbeit von Dr. A. Nestler, Assistenten am pflanzenphysiologischen Institute der k. k. deutschen Universität daselbst, unter dem Titel: »Über Ringfasciation«.

Das c. M. Herr Director Th. Fuchs übersendet eine Abhandlung: »Über von der österreichischen Tiefsee-Expedition S. M. Schiffes „Pola" in bedeutenden Tiefen gedredschte *Cylindrites*-ähnliche Körper und deren Verwandtschaft mit *Gyrolithes*«.

Das w. M. Herr Hofrath Director F. Steindachner überreicht eine Abhandlung des Herrn Friedrich Siebenrock, Assistenten am k. k. naturhistorischen Hofmuseum in Wien, betitelt: »Das Skelet der *Lacerta Simonyi* Steind. und der Lacertidenfamilie überhaupt«.

Das w. M. Prof. H. Weidel überreicht eine im I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien von Herrn Hans Meyer ausgeführte Untersuchung: »Über einige Derivate

der Picolinsäure und die Überführung derselben in α-Amidopyridin«.

Das w. M. Herr Prof. A. Schrauf überreicht eine in seinem Institute ausgeführte Arbeit des Herrn Adolf Stengel über die Krystallformen einiger neuen organischen Verbindungen, und zwar von Picolinsäureamid; Jodäthylpicolinsäureäthylester; Äthylpyridinchloridchloroplatinat; Amidopyridinchloroplatinat; Mesoweinsäurenitril; Bromlacton, Dibromid, Amid und Baryumsalz der Oxypropilidenbuttersäure.

---

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Statistischer Bericht über die volkswirthschaftlichen Zustände des Erzherzogthums Österreich unter der Enns im Jahre 1890, erstattet an das k. k. Handelsministerium von der Handels- und Gewerbekammer in Wien. I. Bd. Gewerbestatistik. Wien, 1893.

## VIII. SITZUNG VOM 8. MÄRZ 1894.

Der Secretär legt das erschienene Heft IX und X (November und December 1893) des 102. Bandes der Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte vor.

Das c. M. Herr Prof. Skraup in Graz übersendet zwei im chemischen Institute der k. k. Universität in Graz ausgeführte Untersuchungen:

1. »Über propionylirte Schleimsäureester«, von P. Fortner und Zd. H. Skraup.
2. »Über die Umwandlung der Citraconsäure in Mesaconsäure«, von Dr. R. Franz.

Das w. M. Herr Prof. Sigm. Exner überreicht eine von Dr. J. Weidenfeld im physiologischen Institute der Wiener Universität ausgeführte Untersuchung, die den Titel trägt: »Versuche über die respiratorische Function der Intercostalmuskeln. II. Abhandlung. Sind die Intercostalmuskeln bei der Athmung thätig?«

Herr Dr. Gustav Jäger, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung: »Über die innere Reibung der Lösungen«.

# Versuche über die respiratorische Function der Intercostalmuskeln

II. Abhandlung.

## Sind die Intercostalmuskeln bei der Athmung thätig?

von

Dr. **J. Weidenfeld.**

Aus dem physiologischen Institute der k. k. Universität in Wien.

In meiner ersten Abhandlung[1] habe ich die Frage offen gelassen, ob die Intercostalmuskeln bei der Athmung thätig sind. Durch den Nachweis, dass die Intercostalmuskeln bei ihrer Contraction immer eine Hebung respective Senkung der Rippen, und somit eine Erweiterung, beziehungsweise Verkleinerung des Thoraxraumes bewirken, ist noch nicht die Annahme gerechtfertigt, sie seien bei der Athmung wirklich activ betheiligt. Bedenkt man, dass wenigstens bei der forcirten Athmung alle Muskeln herangezogen zu werden scheinen, die mitzuhelfen vermögen, so wäre diese Annahme allerdings sehr nahe gelegen. Über diesen Punkt ist ebensowenig, wie über die Wirkung auf die Rippen eine Einigung der Ansichten erfolgt. Der eine Theil der Forscher schreibt den genannten Muskeln eine Function bei

---

[1] Weidenfeld: Versuche über die respiratorische Function der Intercostalmuskeln. I. Abhandlung: der Einfluss der Intercostalmuskeln auf die Capacität des Thorax. Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften. Mathematisch-naturwissenschaftliche Classe. Band CI, Abtheilung III. Juli 1892, S. 421.

der Athmung zu (Galen,[1] Vesal,[2] Hamberger,[3] Haller,[4] Budge,[5] Duchenne,[6] Fick,[7]), während ein anderer diese bezweifelt oder bestreitet, dagegen ihnen die Function zuspricht, die Spannungsverhältnisse der Intercostalräume zu reguliren und bei der Drehung des Körpers mitzuwirken (Brücke,[8] Henle,[9] Lukjanow[10]). v. Ebner[11] glaubt an eine Betheiligung der Intercostalmuskeln bei der Respiration, und zwar hält er die Betheiligung der Intercostales externi für sicher, für die Intercostales interni lässt er die Frage offen; beide Muskelgruppen sollen aber bei der Drehung des Körpers mitwirken.

Die Untersuchung, wie sie hauptsächlich geübt wurde, konnte ihrer Art nach nicht leicht unzweideutige Resultate liefern. Sie bestand in der Blosslegung der Intercostalmuskeln und der Beobachtung ihres Verhaltens während der Athmung durch das Auge oder durch den Finger.

Die Bewegungen der Rippen, erzeugt durch andere Muskeln, müssen Veränderungen in der Lage und Spannung an den Intercostalmuskeln hervorrufen, die die Resultate der Beobachtungen trüben, oder ganz illusorisch machen können.

---

1 Galen: I. 3. de causis respirationis. Omnia opera, prima classis p. 225, Venetiis 1541.

2 Vesal: De corporis humani fabrica. Liber II, Cap. XXXV, p. 239. Opera omnia, herausgegeben von Boerhave 1725.

3 Hamberger: De respirationis mechanismo et usu genuino una cum scriptis. Senae 1749.

4 Haller: Elementa physiologiae III, p. 36.

5 Budge: Über die Wirkungen der Musculi intercostales. Archiv für physiologische Heilkunde, I. Band. N. F. Jahrgang 1857, S. 63.

6 Duchenne: Physiologie de mouvements, Paris 1867.

7 Fick: Einige Bemerkungen über den Mechanismus der Athmung; Festschrift des Vereines für Naturkunde zu Cassel 1886. Separat-Abdruck.

8 Brücke: Vorlesungen über Physiologie, S. 441, Wien 1875.

9 Henle: Handbuch der Anatomie des Menschen, I. 3. S. 106.

10 Lukjanow: Über die Veränderung der Intercostalräume bei der Respiration, als Beitrag zur Lehre von der Function der Intercostalmuskeln. Archiv für die gesammte Physiologie. XXX. Band, 1883, S. 82.

11 v. Ebner: Versuche an der Leiche über die Wirkung der Zwischenrippenmuskeln und Rippenheber: Archiv für Anatomie und Physiologie (anatomische Abtheilung) 1881, S. 272.

Deswegen wurde in der Folge von manchen Autoren eine andere Methode in Anwendung gebracht. Dieselbe bestand darin, sämmtliche bei der Athmung betheiligten Muskeln auszuschalten und die Wirkung der so isolirten Intercostalmuskeln zu prüfen. Diese letzte Methode hätte vollkommen überzeugende Kraft, wenn die Ausschaltung sämmtlicher Muskeln controlirbar wäre.

In einer dritten Methode versuchte man aus den Veränderungen in der Stellung der Rippen auf die Wirkung der Intercostalmuskeln zu schliessen, eine Methode, die an Verlässlichkeit augenscheinlich weit hinter den zwei erstgenannten zu stehen kommt.

In keinem Falle waren die Methoden ausreichend, um zu unzweideutigen Resultaten zu gelangen, wie die noch heute bestehenden Meinungsverschiedenheiten zur genüge zeigen.

## Eigene Beobachtungen.

Die Methoden, die ich anwendete, verfolgten den Zweck, erstens die Intercostalmuskeln der Beobachtung zugänglich zu machen, ohne dass die durch andere Muskeln besorgten Athembewegungen spannend oder entspannend auf dieselben wirkten, zweitens ihre activen Contractionen, wo sie auftraten zu registriren.

Im Ganzen stellte ich drei Untersuchungsreihen an. In den ersten zwei untersuchte ich, gleich anderen Autoren, mit dem Auge oder Finger; in einer dritten wendete ich einen Apparat an, von dem ich eine nähere Beschreibung später geben werde.

Die Methode der ersten zwei Untersuchungsreihen besteht im Principe im Folgenden.

In einem Intercostalraum wurde in der Ausdehnung von $1\,^1/_2$—2 *cm* ein Intercostalmuskel von seiner Insertion an de unteren Rippe, ferner von dem darunter oder darüber liegendenr anderen Intercostalmuskel, endlich vorne und hinten in der Richtung seiner Fasern von den Nachbarfasern desselben Muskels getrennt, so dass er als Lappen, nur mit der oberen Rippe und somit mit seinen Intercostalnerven in Verbindung, frei herabhing. Es ist klar, dass der abgetrennte Muskellappen dieselben Contractionserscheinungen darbieten muss, wie der

ganze Muskel. Ich will gleich hier bemerken, dass ich nur an Hunden experimentirte, weil diese den Vortheil grosser Intercostalmuskeln gewähren.

Versuchsanordnung: Nachdem das Thier mit Morphium narcotisirt und in herkömmlicher Weise befestigt war, wurde die Trachea eröffnet und eine Canüle eingebunden. Dieses geschah zum Zwecke eventueller künstlicher Respiration und zur Herstellung von Dyspnoë, somit von kräftigen Respirationsbewegungen. In die Vena jugularis wurde eine Canüle eingebunden, um dem während der Operation wieder munter werdenden Thiere Chloralhydrat injiciren zu können. Dann machte ich an dem bequem zurechtgelegten Thiere aussen vom Ansatz der Rippenknorpel und unter dem Rande des Musculus pectoralis major, bisweilen parallel den Rippen, bisweilen senkrecht zu ihnen einen tiefen Hautschnitt. Haut und Hautmuskeln wurden abpräparirt, worauf die Intercostalmuskeln frei lagen. War der Schnitt näher an der Wirbelsäule geführt, so mussten noch andere Muskeln wegpräparirt werden. Die Blutung war in allen Fällen sehr gering und leicht zu stillen, die Präparation sehr einfach.

Lag nun der Intercostalmuskel frei zu Tage, so wurde in oben beschriebener Weise ein Lappen von $1\frac{1}{2}$—2 *cm* Breite parallel zur Faserung des Musculus intercostalis externus oder internus frei präparirt. Diese Präparation musste sehr sorgfältig geschehen, wollte ich keinen Pneumathorax machen. In anderen Fällen schnitt ich die ganze Dicke des Muskellagers sammt der Pleura in der Richtung des Musculus intercostalis externus durch, wobei ein Pneumathorax gesetzt und die Wirkung der Musculi intercostales interni aufgehoben wurde.

Entstand absichtlich oder unabsichtlich bei der Operation ein Pneumathorax, so wurde sogleich die künstliche Athmung eingeleitet.

**Erste Versuchsreihe. Beobachtungen durch Inspection.**

I. Wenn man den frei präparirten Lappen, der aus Fasern des Musculus intercostalis externus bestand, betrachtete, so fiel auf, dass er passiv die Bewegungen der Thorax mitmachte und wie eine todte Masse hin und her gezogen wurde. Die Entfernung

seines unteren freien Endes von der nächsten Rippe wurde zwar mit jeder Inspiration grösser, aber augenscheinlich nur deshalb, weil sich die Rippen bei der Inspiration von einander entfernten.

Diese Erscheinungen änderten sich nicht wesentlich, wenn die Athmung angestrengter geschah, was durch Setzung eines Athmungshindernisses, durch Zuhalten der Respirationsöffnungen oder bei Vorhandensein des Pneumathorax durch Aussetzen der künstlichen Athmung leicht erzielt werden konnte.

Die übrigen Intercostalmuskeln, soweit sie freilagen, wurden während der Inspiration etwas eingezogen.

II. Wurde zur Probe auf die Contractionsfähigkeit des Muskellappens derselbe elektrisch gereizt, so zog er sich kräftig zusammen, indem er in der Faserrichtung beträchtlich kürzer und auffallend dicker wurde. Dieselbe Erscheinung trat ein, wenn ich die Reizung vom Nerven aus vornahm. Diese fast selbstverständliche Erscheinung zu beobachten war desshalb wünschenswerth, weil es von vorneherein unwahrscheinlich schien, dass selbst bei den in höchster Dyspnoë ausgeführten krampfhaften Respirationsbewegungen, die Intercostalmuskeln vollkommen schlaff bleiben sollten. Man musste desshalb daran denken, dass es vielleicht in ihrer Natur liege, nur sehr geringe Verkürzungen zu erfahren, oder dass diese Verkürzungen aus anderen Gründen der Beobachtung nicht leicht zugänglich wären.

III. Auch die elektrische Reizung eines in situ belassenen Intercostalmuskels in weiterer Ausdehnung bot ein anderes Bild dar, als das bei forcirter Respiration beobachtete. Während der Muskel früher gar keine Anzeichen einer Contraction zeigte und auch die Rippenbewegungen nicht auf eine Wirkung der Intercostalmuskeln schliessen liessen, wurde durch Reizung des Muskels die untere Rippe gehoben und um ein Beträchtliches nach aussen gedreht, wobei sich der Muskel um circa die Hälfte verkürzte, also den Zwischenrippenraum verschmälerte und merklich anschwoll.

Aus diesen Versuchen kann gefolgert werden, dass von einer Action der Intercostalmuskeln bei der Athmung nicht die

Rede sein kann, was mit den Resultaten Haller's[1] in Widerspruch steht.

Haller sah bei seinen Versuchen die Intercostalmuskeln während der Inspiration erröthen, sich verdicken, und zwar am oberen Rande mehr, als am unteren, so dass unter dem verdickten oberen Rande eine Grube sichtbar wurde. Beau und Maissiat,[2] die ebenso wie Haller an Hunden experimentirten, beobachten dieselbe Erscheinung, deuteten sie aber anders. Die während der Inspiration entstehende Grube fassten sie als eine Einziehung des erschlafften Intercostalmuskels auf, während Haller[3] dem oberen nicht eingezogenen Rande seine Aufmerksamkeit zulenkte und ihn als Ausdruck der Contraction betrachtete.

Haller sah auf Grundlage seiner Versuche die Intercostalmuskeln insgesammt als Inspiratoren an, während Beau und Maissiat[4] durch ihre Versuche zum Schlusse kamen, dass die Intercostalmuskeln nur bei forcirten Exspirationen (z. B. beim Schreien) in Action treten, indem sie nur in diesen Fällen eine Verschmälerung der Intercostalräume und ein Vorwölben (im Gegensatz zu der bei der Inspiration wahrnehmbaren Einziehung) beobachten konnten.

In meinen Versuchen konnte ich weder die eine noch die andere Ansicht bestätigt finden; die Intercostalmuskeln zeigten dasselbe Verhalten in allen Phasen und allen Änderungen der Respiration.

IV. Es ist klar, dass die Erscheinungen, die Haller an den Intercostalmuskeln bei der Respiration sah und die er auf ihre Action bezog, aufhören müssen, wenn der Nerv, der zu den Muskeln führt, durchschnitten wird. Bleiben aber diese Erscheinungen bestehen, dann müssen diese eine andere Ursache haben, als die, welche Haller annimmt.

---

[1] Haller, l. c.

[2] Beau und Maissiat: Recherches sur le mécanisme de mouvements respiratoires. Archiv géneral de méd. Paris 1842, Décembre p. 414, und 1843 p. 285 citirt nach Traube: Gesammelte Beiträge zur Pathologie und Therapie, I. Band, S. 136 Berlin 1871.

[3] Haller: l. c.

[4] Beau, Maissiat: l. c.

Die Durchschneidung eines Intervertebralnerven geschah weit nach rückwärts, in der Nähe der Wirbelsäule, damit jede Schädigung des Muskels selbst ausgeschlossen werde. Sie wurde mit einem einfachen Messerchen am unteren Rande der Rippe vorgenommen.

Nach der Durchschneidung des Nerven wurde sowohl bei gewöhnlicher, als bei angestrengter Athmung der Muskellappen ebenso, wie in den anderen Intercostalräumen passiv bewegt, ohne dass ein wesentlicher Unterschied vom früheren Verhalten constatirt werden konnte.

**Zweite Versuchsreihe. Beobachtungen durch die Palpation.**

Bei der Prüfung durch den Tastsinn verfuhr ich in anderer Weise, als Haller.

Haller[1] schreibt über seine Wahrnehmungen: »digitos etiam adposui nitentibus (sc. musculis) et tetigi indurationem illam, quae cum nixu fit, in quo musculosa actio maxime ponitur.«

Es liegt auf der Hand, dass unter diesen Umständen auch jede passive Spannung des Muskels als Erhärtung empfunden werden musste

Bei meiner Versuchsanordnung war die Prüfung mit dem Finger sehr leicht ausführbar und die Veränderungen, d. h. die Contractionen des Muskels leichter controlirbar, da der abgetrennte Muskellappen zwischen zwei Fingern gefasst werden konnte.

V. Die Versuchsanordnung blieb dieselbe, wie in den früheren Versuchen. Das zwischen zwei Fingern gefasste Muskelband zeigte keine Erhärtung und keine Anschwellung.

Dieselben Resultate erhielt ich, wenn das Thier in die heftigste Dyspnoë versetzt wurde.

Anders verhielt sich die Sache, wenn man zur Controle den Muskel reizte. Hier konnte man leicht mit den Fingern die Erhärtung und Schwellung des Muskellappens erkennen. Zahlreiche Versuche ergaben immer dasselbe Resultat.

---

[1] Haller: De respiratione experimenta anatomica. Gotting. 1747. Pars II, p. 29

Es bleibt nach alle dem eine merkwürdige Thatsache, dass abgesehen von Haller[1] und manchen Anderen auch ein so ausgezeichneter Experimentator und Beobachter wie Traube[2] für die Action dieser Muskeln bei der Athmung mit Entschiedenheit eintritt. Ich suchte desshalb noch nach einer anderen Methode, durch welche man von dem Urtheile über die besehene und betastete Muskelmasse unabhängiger war, und fand sie in einem Kunstgriff, den Prof. Exner[3] bei einer seiner Arbeiten angewendet hatte und der das Ziel verfolgte, Muskelverkürzungen am lebenden Thiere auch dann noch aufzuschreiben, wenn der als Muskelursprung dienende Knochen selbst Bewegungen ausführt. Hier handelte es sich also darum, eine auftretende Verkürzung des Intercostalmuskellappens schreiben zu lassen, auch wenn die Rippe bei den Athemzügen lebhaft auf und niederging.

Ich bediente mich also eines Apparates, der im Wesentlichen aus einer Trommel von Aluminium (der Leichtigkeit des Metalls wegen) bestand, die in ganz ähnlicher Weise, wie die gewöhnlichen Marey'schen Tamboures gebaut war. Diese Trommel diente zur Aufnahme der Muskelbewegungen und stand durch einen Schlauch mit einer Schreibtrommel in Verbindung, die ihrerseits auf einem Kymographion schrieb.

Die Aufnahmstrommel wurde an der Rippe, mit der der Muskellappen in Verbindung war, durch eine Klemmvorrichtung fixirt. Diese bestand aus $1^1/_2$ *cm* langen, $1^1/_2$ *cm* breiten und 2 *mm* dicken Messingplättchen, welche durch drei Schrauben miteinander in Verbindung waren. Zwei derselben gestatteten mit Hilfe von Muttern die Plättchen an einander zu schrauben, und so die zwischengeschobene Rippe einzuklemmen, die dritte Schraube hatte ihr Muttergewinde in dem einen Plättchen und stemmte sich mit ihrem stumpfen Ende gegen das zweite. Da die drei Schrauben im Dreieck standen, wurde so eine mögliche Drehung der Platte um ihre Berührungslinie mit der gewölbten Rippe verhütet. Die beiden Platten waren an ihren einander zugekehrten Flächen gezähnt.

---

[1] Haller: l. c.

[2] Traube: l. c.

[3] Exner: Zur Kenntniss von den Wechselwirkungen der Erregung im Centralnervensystem. Archiv für die gesammte Physiologie, Band XXVIII, S. 487.

Durch diese drei Schrauben konnten die Plättchen an der Rippe vollkommen festgeklemmt werden, wobei die Rippe von der dem Kopfe zugewendeten Kante her wie mit einer Flachzange gefasst wurde, deren Branchen etwa bis in die halbe Rippenbreite reichen. An dem äusseren Blättchen war ein dicker Messingdraht fest angebracht, der durch ein System von kleinen Kreuzköpfen und Stängelchen die Aufnahmstrommel trug. Mit Hilfe dieser konnten die Spannungs- und nothwendigen Abstandsverhältnisse, die die Befestigung des Muskels an die Membran der Trommel erheischten, geregelt werden.

Versuchsweise: Nachdem das Thier, wie in den früheren Versuchen narcotisirt, aufgebunden und tracheotomirt war, wurde an den freigelegten Intercostalmuskeln ein Schnitt knapp am oberen Rande einer Rippe gemacht. Mit einem stumpfen Raspatorium wurde von der hinteren Fläche der Rippe die Pleura und Fascie abgelöst und nun die eben beschriebene Klemme eingelegt. Hierauf wurde durch zwei parallele Schnitte ein $1^1/_2$—2 *cm* breiter Muskellappen aus dem an dieser Rippe entspringenden Intercostalmuskel gewöhnlich in der Richtung des Musculus intercostalis externus herausgeschnitten und von seinem unteren Ansatze (mit Periost oder einer schmalen Spange der Rippe) befreit, wobei der Pleuraraum eröffnet oder verschont bleiben konnte. Durch eine kleine Pincette und durch ein aus feinem Drahte gemachtes Häkchen wurde der Muskellappen an die Aufnahmstrommel befestigt, und diese nun durch einen Schlauch mit der Schreibtrommel in Verbindung gesetzt. Sonst geschah alles in der bei den früheren Versuchen beschriebenen Weise. Auch hier wurde bei Eröffnung des Pleuraraumes die künstliche Athmung eingeleitet. Die ganze Präparation dauerte anfangs eine halbe Stunde, später bei grösserer Übung nicht mehr als 8—10 Minuten.

Die Resultate, die ich zuerst erzielt, waren ungenügend. Die Rippenbewegungen, deren Wirkung ich durch diesen Apparat gerade ausschalten wollte, machten sich geltend und trübten jedes Resultat. Doch gelang es mir später bis auf ein Minimum diese Störung zu corrigiren. Ich überzeugte mich nämlich bald, dass selbst geringe seitliche Adhäsionen des frei präparirten Muskellappens genügten, um bei Bewegung der Rippe Aus-

schläge auf der Kymographiontrommel zu veranlassen. Es gelang mir diese Fehler, besonders bei einer gewissen Breite des Lappens, zu vermeiden. Doch war ich der Sache nie so sicher, um eine Controle der richtigen Application entbehren zu können. Diese war leicht auszuführen.

Die mit dem Apparat armirte Rippe wurde mit einer Zange gefasst und in einer der Athmung entsprechenden Weise in übertriebener Art hin- und herbewegt. Wenn der Schreiber auf die Kymographiontrommel trotzdem eine gerade Linie schrieb, so konnte mit Bestimmtheit angenommen werden, dass jeder Ausschlag des Schreibstiftes auf eine Contraction des Muskellappens zu beziehen ist. In der That erhielt man bei Reizung des Lappens selbst, oder seines Nerven die deutlichsten Contractionscurven.

**Dritte Versuchsreihe. Beobachtungen durch den Apparat.**

VI. Der Apparat wurde in beschriebener Weise an einer Rippe (meistens war es die vierte, fünfte oder sechste) des narcotisirten Thieres befestigt.

Der Schreiber schrieb, wenn das Thier ruhig athmete, eine gerade Linie. Wurde durch Verstopfung der Respirationsöffnungen oder durch Aussetzung der künstlichen Athmung das Thier in Dyspnoë versetzt, so schrieb der Schreiber wieder eine gerade Linie, wenn auch das Thier die heftigsten Athembewegungen machte.

Dieser Versuch zeigt in gleicher Weise, wie die früheren, dass sowohl bei gewöhnlicher ruhiger, als auch bei forcirter Athmung die Intercostalmuskeln sich nicht contrahiren.

Es ist kaum nöthig zu erwähnen, dass die Schreibvorrichtung von hinlänglicher Empfindlichkeit war, um auch die kleinsten Änderungen in der Länge des Muskels zu registriren, die etwa doch in Folge der Bewegung des Lappens dem beobachtenden Auge hätten entgangen sein können.

Ich will aber hier bemerken, dass einigemale bei den heftigsten dyspnoëtischen Bewegungen des Thieres der Schreiber auf die Kymographiontrommel sehr flache Curven schrieb. Dieselben rührten, wie ich mich überzeugen konnte, aber doch von einer schlechten Adaptirung des Apparates her. Denn sie

blieben in gleicher Weise bestehen, nachdem ich den Nerven auf früher beschriebene Weise durchtrennt hatte. Ich glaube, es sei überflüssig zu bemerken, dass die durch Reizung des Muskels geschriebenen Curven ein ganz anderes Bild gewährten, als die eben erwähnten.

Ganz ähnliche Ergebnisse erhielt ich, wenn ich meinen Muskellappen aus dem Musculus intercostalis internus gebildet hatte.

---

Ich gestehe, dass das Resultat zu dem ich gelangte für mich ein überraschendes war. Das Gegentheil desselben hatte ich erwartet. Es hat in der That etwas Wunderbares, wenn man ein Thier vor sich hat, das in der höchsten Athemnoth die intensivsten Pumpbewegungen ausführt, die Rippen mit voller Kraft auf und abbewegt, und man mit allen Hilfsmitteln gerade die Intercostalmuskeln immer in ihrem schlaffen Zustand vorfindet. Umsomehr wenn man schon weiss, dass ihre Action wenigstens ein kleines Schärfchen zu dieser Arbeit beitragen könnte. Trotzdem glaube ich nach allen diesen Versuchen mit Bestimmtheit behaupten zu können, dass die Intercostalmuskeln beim Athmungsact nicht betheiligt sind, obwohl sie ihrer Insertion und Verlaufsrichtung nach, wie ich in der ersten Abhandlung zeigte, im Stande wären, Bewegungen im Sinne sowohl einer Inspiration als auch einer Exspiration zu vollführen. Es bleibt desswegen eine ungelöste Frage, warum diese Muskeln bei der Fähigkeit Respirationsbewegungen zu machen, doch nicht automatisch bei der Athmung angeregt werden. Dass sie aber in anderen Fällen thätig sein müssen, wahrscheinlich also bei den Drehbewegungen des Thorax, zeigt ihre häufig sehr kräftige Entwicklung, die bei stetiger Unthätigkeit nicht vorhanden sein könnte.

# SITZUNGSBERICHTE

DER

# KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

---

**MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.**

---

CIII. BAND. IV. HEFT.

---

**ABTHEILUNG III.**

**ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER ANATOMIE UND PHYSIOLOGIE DES MENSCHEN UND DER THIERE, SOWIE AUS JENEM DER THEORETISCHEN MEDICIN.**

# IX. SITZUNG VOM 5. APRIL 1894.

Der Vorsitzende gibt Nachricht von dem am 17. März l. J. erfolgten Ableben des inländischen correspondirenden Mitgliedes dieser Classe, Herrn Regierungsrath Prof. Dr. Gustav Adolph Weiss in Prag.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Der Secretär legt das erschienene Heft VIII—X (October bis December 1893), Abtheilung I, und das Heft IX—X (November und December 1893), Abtheilung II. a., des 102. Bandes der Sitzungsberichte, ferner das Heft II (Februar 1894) des 15. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Der Magistrat der k. k. Reichshaupt- und Residenzstadt Wien spricht der kaiserl. Akademie den Dank aus für das demselben übermittelte Gutachten über den neuesten Stand der Blitzableiterfrage.

Herr Prof. Dr. V. Hilber in Graz dankt für die ihm zu einer zweiten geologischen Forschungsreise nach Thessalien und Macedonien bewilligte Subvention; desgleichen dankt Herr Custos Dr. Günther Ritter Beck v. Mannagetta für die ihm bewilligte Reisesubvention zur Durchführung seiner botanischen Forschungen im nordwestlichen Theile der Balkanhalbinsel.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. C. Freiherr v. Ettingshausen übersendet eine Arbeit aus dem phyto-paläontologi-

schen Institute der k. k. Universität in Graz: »Über atavistische Blattformen des Tulpenbaumes«, von Adolf Noé v. Archenegg.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Das Potential der inneren Kräfte und die Beziehungen zwischen den Deformationen und den Spannungen in elastisch isotropen Körpern bei Berücksichtigung von Gliedern, die bezüglich der Deformationselemente von dritter, beziehungsweise zweiter Ordnung sind« (II. Theil), von Prof. Dr. J. Finger an der k. k. technischen Hochschule in Wien.
2. »Über die Unterkühlung von Flüssigkeiten« (II. Mittheilung), von Prof. Dr. O. Tumlirz an der k. k. Universität in Czernowitz.
3. »Zur Theorie der partiellen Differentialgleichungen erster Ordnung«, von Prof. Em. Czuber an der k. k. technischen Hochschule in Wien.
4. »Über die Integration der partiellen Differentialgleichungen erster Ordnung«, von A. J. Stodolkiewitz, Gymnasialprofessor in Plotzk (Polen).

Ferner legt der Secretär zwei versiegelte Schreiben behufs Wahrung der Priorität vor, und zwar:

1. Von Herrn Franz Müller in Siegenfeld, mit der Aufschrift: »Neuerung an Verkehrsmitteln«;
2. von Prof. Dr. A. Wassmuth in Graz mit der Aufschrift: »Über die Anwendung des Princips des kleinsten Zwanges auf die Elektrodynamik«.

Herr Dr. Alfred Nalepa, Professor am k. k. Staatsgymnasium im IV. Bezirke in Wien, übersendet eine vorläufige Mittheilung: »Eine neue Phytoptiden-Gattung«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine von Herrn Prof. Dr. R. Přibram übersandte Arbeit aus dem

chemischen Laboratorium der Universität zu Czernowitz: »Zur Kenntniss des Resacetophenons«, von A. Wechsler.

Ferner überreicht Herr Hofrath Lieben zwei von Herrn Prof. Dr. Guido Goldschmiedt übersendete Arbeiten aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag:

1. »Über einige Derivate der Veratrumsäure und des Veratrols«, von Dr. Wilhelm Heinisch.
2. »Über die trockene Destillation des Kalksalzes der Diäthylprotocatechusäure«, von Dr. Wilhelm Heinisch.

Endlich überreicht Herr Hofrath Lieben eine von dem Director der Versuchsanstalt für Photographie, Herrn J. M. Eder, eingesandte Arbeit des Herrn Eduard Valenta: »Über die Löslichkeit des Chlor-, Brom- und Jodsilbers in verschiedenen anorganischen und organischen Lösungsmitteln«.

Das w. M. Herr Prof. A. Schrauf überreicht eine in seinem Institute ausgeführte Arbeit des Herrn Adolf Stengel: »Über die Krystallform des Tetramethylbrasilin $[C_{16}H_{10}O_5(CH_3)_4]$«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. C. Toldt legt eine Abhandlung vor, betitelt: »Die Formbildung des menschlichen Blinddarmes und die *Valvula coli*«.

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer überreicht eine Mittheilung des Herrn F. Hasenöhrl: »Über das quadratische Reciprocitätsgesetz«.

Herr Dr. Eduard Freiherr v. Haerdtl, Professor an der k. k. Universität zu Innsbruck, überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: »Entdeckung der Ursache der Nichtübereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtungen des Mondes«.

---

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Adamkiewicz, A., Tafeln zur Orientirung an der Gehirnoberfläche des lebenden Menschen bei chirurgischen Operationen und klinischen Vorlesungen. (Mit deutschem, französischem und englischem Text.) Zweite unveränderte Auflage. Wien, 1894; Folio.

Staggemeier, A., First Part of the General-Maps for the Illustration of Physical Geography. (Contain five tables marked: I—V.) Copenhagen, 1893; Folio.

---

# Die Formbildung des menschlichen Blinddarmes und die Valvula coli

von

C. Toldt,

w. M. k. Akad.

(Mit 3 Tafeln.)

Die Thatsache, dass Blinddarm und wurmförmiger Fortsatz des Menschen gemeinschaftlich aus einer gleichen embryonalen Anlage hervorgehen wie der Blinddarm der Säugethiere, ist schon von Oken[1] und J. F. Meckel[2] gelehrt, später durch J. Gerlach[3] bestätigt und von den Anatomen allgemein festgehalten worden. Eine abweichende, von A. Tarenetzky[4] geäusserte Anschauung, nach welcher jener embryonalen Anlage beim Menschen nur der wurmförmige Fortsatz entstamme, und dieser in den frühesten Entwicklungsstufen aus jenem Theile des Dickdarmes hervorgehe, welcher dem Colon ascendens entspricht, der Blinddarm aber erst später — in der ersten Hälfte des 3. Embryonalmonates — in die Erscheinung trete, diese Anschauung ist völlig vereinzelt geblieben.

---

1 Oken, Beiträge zur vergleichenden Zoologie, Anatomie und Physiologie. 1806 und 1807.

2 J. F. Meckel, Bildungsgeschichte des Darmcanals der Säugethiere und namentlich des Menschen. Deutsches Archiv für die Physiologie, III. Bd. (1817), S. 1. Ausserdem mehrere vorausgegangene Abhandlungen.

3 J. Gerlach, Zur Anatomie und Entwicklungsgeschichte des Wurmfortsatzes. Mittheil. der physik.-med. Societät zu Erlangen, I. Bd., 2. Heft, S. 7 (1859).

4 Tarenetzky, Beiträge zur Anatomie des Darmcanals. Mém. de l'Acad. imp. des sciences de St. Pétersbourg, VII. sér. Tome 18 (1887).

Was uns bisher mangelt, ist ein näherer Einblick in die Vorgänge, unter welchen sich der menschliche Blinddarm allmälig heranbildet und seine bleibende Gestalt erlangt. Ich habe mich in letzter Zeit mit diesem Gegenstand eingehend beschäftigt und theile nun meine Beobachtungen mit, weil dieselben nicht nur für die Beurtheilung der Formverhältnisse des Blinddarmes eine gute Grundlage bieten, sondern auch eine scharfe natürliche Grenzbestimmung des Blinddarmes gegen das Colon ascendens ergeben und überdies die Entstehung und den Bau der Valvula coli verständlich machen.

Das Materiale für diese Untersuchungen war ein hinreichend grosses; denn ich konnte zu denselben die Blinddärme aus mehr als 200 Leichen erwachsener Personen und überdies von zahlreichen Kindern und Embryonen der verschiedensten Altersstufen verwenden. In Betreff der Behandlung des Materiales scheint es mir nicht unwichtig, schon vorhinein zu bemerken, dass aufgeblasene und getrocknete Blinddärme, welche gewöhnlich in den Anatomien benützt werden, nur eine sehr unvollkommene und keineswegs immer verlässliche Anschauung von den Formverhältnissen geben. Um einen Blinddarm gut zu trocknen, muss man ihn möglichst stark ausdehnen; dadurch können mancherlei, zum Theil auch von der Vorbehandlung abhängige Formveränderungen gesetzt werden. Im besten Falle erhält man eben die Form des auf's äusserste gedehnten Objectes. Um in jedem Falle so weit als möglich die natürliche Form zu erhalten, habe ich die Blinddärme entweder in dem vorgefundenen Füllungszustand, oder wenn sie schon in der Leiche sehr stark ausgedehnt waren, nach Ausspülung mit wässeriger Pikrinsäurelösung in eine Conservirungsflüssigkeit gebracht. In dem letzteren Falle habe ich auch eine Quantität dieser letzteren mittelst eines Trichters eingegossen, jedoch niemals bis zur prallen Füllung. Nach einigen Tagen wurde zur Präparation geschritten, das fertige Präparat dann in verdünntem Alkohol aufbewahrt und bei jedesmaliger Verwendung mit letzterem erfüllt. Als Conservirungsflüssigkeit eignete sich am besten, insbesondere auch mit Rücksicht auf die Darstellung der Muskulatur, eine concentrirte wässerige Lösung von Pikrinsäure. In letzter Zeit habe ich

auch eine einprocentige Lösung der käuflichen Formalinflüssigkeit verwendet, und zwar fand ich dieselbe sehr geeignet und bequem, wenn es sich nur um die Erhaltung der äusseren Form handelte. Behufs Untersuchung der Valvula coli habe ich die Blinddärme nach hinreichender Imprägnation mit Pikrinsäure in 80—85 gradigem Alkohol erhärtet. Für jüngere Embryonen genügten die gewöhnlichen Conservirungsmethoden.

## Die Formbildung des Blinddarmes.

Für die zunächst folgenden Schilderungen nehme ich jene Entwicklungsstufe des Darmes zum Ausgangspunkt, welche dem menschlichen Embryo in der 6. Woche zukommt. Ich kann mich bezüglich derselben ganz kurz fassen, weil sie infolge der Arbeiten der oben genannten Forscher allgemein bekannt und auch von mir selbst[1] schon beschrieben und abgebildet worden ist. Die Anlage des Blinddarmes und des wurmförmigen Fortsatzes erscheint um diese Zeit als ein kurzer, höckerförmiger Anhang des rücklaufenden Schenkels der Nabelschleife, welcher diesem an der dem Gekrösansatz gegenüberliegenden Seite aufsitzt. Das blinde Ende desselben ist gegen den Scheitel der Nabelschleife gekehrt. Seine Längsrichtung fällt mit der Richtung des Dickdarmes zusammen und weicht nur um ein geringes von der Längsrichtung des Dünndarmtheiles des rücklaufenden Schleifenschenkels ab (Fig. 1). An der Stelle, wo sich dieser Anhang von dem Darme abzweigt, ist dieser letztere etwas erweitert, die Mesodermschichte der Darmwand etwas verdickt. Alle Schichten der Darmwand gehen unverändert in den Anhang selbst über.

Bei einem Embryo aus der 7. Woche fand ich diesen Anhang schon erheblich verlängert und leicht gegen den Dünndarm abgebogen (Fig. 2). Zu diesem in spitzem Winkel eingestellt, verlief er im Übrigen in der Richtung des angrenzenden Abschnittes des Dickdarmes. Die Lichtung des Anhanges war im Anfangsstück auffallend erweitert, verengte sich dann trichterförmig, um weiterhin in gleichbleibendem Caliber sich bis an

---

[1] C. Toldt, Bau und Wachsthumsveränderungen der Gekröse des menschlichen Darmcanales. Denkschr. d. kais. Akad. d. Wiss. Bd. XLI (1879).

das blinde Ende hin fortzusetzen. An der Stelle, wo sich die trichterförmige Verengerung befand, war an der Aussenseite des Anhanges eine seichte Einziehung zu bemerken. Diese letztere, zusammenfallend mit der Verjüngung der Lichtung, gestattet schon in dieser Entwicklungsstufe eine scharfe Abgrenzung der Blinddarmanlage gegen den wurmförmigen Fortsatz.

In dieser und den nächstfolgenden Entwicklungsstufen fällt ganz besonders die verhältnissmässig bedeutende Längenzunahme des Darmanhanges auf, welche aber ganz vorzugsweise den wurmförmigen Fortsatz betrifft. Während der ganze Darmanhang in der 6. Woche eine Länge von 0·34 *mm* besass, war er in der 7. Woche schon auf 1·8 *mm*, in der 8. Woche auf 3·7 *mm* Gesammtlänge herangewachsen; davon entfallen in der 7. Woche 1·1 *mm*, in der 8. Woche 2·8 *mm* auf den wurmförmigen Fortsatz; die Länge der Blinddarmanlage hatte hingegen von der 7. zur 8. Woche nur um 0·2 *mm* zugenommen (Fig. 1—3).

In die 8. bis 10. Woche des Embryonallebens fällt eine sehr wichtige Veränderung des Darmanhanges, welche unmittelbar zu einer scharfen Abgrenzung des Blinddarmes gegen das Colon und zur Entwicklung der Valvula coli führt. Es ist dies eine Abknickung des ganzen Darmanhanges gegen die Seite des Dünndarmes hin, vermöge welcher seine Längsaxe anfangs in stumpfem, dann in rechtem und endlich in spitzem Winkel zur Längsrichtung des angrenzenden Dickdarmstückes eingestellt erscheint. Die Knickungsstelle selbst entspricht genau der Einmündung des Dünndarmes in den Dickdarm (Fig. 5, 6, 7).

Die Blinddarmanlage, d. i. das erweiterte Anfangsstück des Darmanhanges, bildet nun an der Knickungsstelle eine vortretende Wölbung, von welcher aus sich der Blinddarm unter allmäliger Verjüngung um die dem Gekrösansatz gegenüberliegende Seite des Dünndarmendes herum auf die dorsale Seite des letzteren umbiegt, um daselbst in den wurmförmigen Fortsatz überzugehen. Der Eintritt des Dünndarmes in den Dickdarm ist daher nur mehr von der ventralen Seite aus zu sehen, da er dorsal von dem abgebogenen Darmanhang bedeckt wird.

An der dorsalen Seite tritt hingegen um so deutlicher die Knickungsfurche hervor, welche die Blinddarmanlage von dem Colon abgrenzt.

Die beschriebene Abknickung ist, als eine sehr auffallende und regelmässige Erscheinung, schon lange bekannt und ist auch schon wiederholt abgebildet worden; allein sie hat hinsichtlich ihrer Bedeutung für die weitere Ausbildung und für die bleibende Gestalt des Blinddarmes noch nicht die nöthige Würdigung erfahren. Tarenetzky, welcher sie am ausführlichsten schildert, hat sie irrthümlich auf eine Abbiegung des wurmförmigen Fortsatzes bezogen.

Die Zeit, in welcher diese Abknickung einzutreten pflegt, ist nach meinen Beobachtungen in der Regel die 8. Embryonalwoche; doch sind mir auch Embryonen vorgekommen, welche nach allen Umständen und im Vergleich mit anderen in die 9. und 10. Woche versetzt werden mussten, doch aber einen völlig gerade gestreckten, sehr langen Darmanhang zeigten (Fig. 4).

Bei Embryonen aus allen späteren Entwicklungsstufen ist der Blinddarm sowohl im contrahirten, als im ausgedehnten Zustand von kegelförmiger Gestalt und glatter Oberfläche, ohne Andeutung von Haustra; er verjüngt sich ganz allmälig bis zum Übergang in den wurmförmigen Fortsatz. Regelmässig ist er gegen das Colon in einem spitzen Winkel derart abgeknickt, dass sein verjüngtes Ende an die dorsale Seite des Ileum zu liegen kommt; dem entsprechend grenzt er sich dorsal durch eine tiefe, schräg nach unten verlaufende Furche von dem Colon ab (Fig. 8 und 9). Der Grad dieser Abknickung ist individuell etwas verschieden und zum Theile von den Lageverhältnissen des Blinddarmes, ja auch von der Lage und Richtung des wurmförmigen Fortsatzes abhängig. An ausgedehnten Blinddärmen erscheint die Abknickung im Allgemeinen schärfer als an zusammengezogenen. Nicht sehr selten findet sich auch bei älteren Embryonen und bei geburtsreifen Früchten ein Knickungswinkel von etwa 90° und darüber, ja in vereinzelten Fällen war die Abknickung nur eine sehr geringe (Fig. 20), so dass der Blinddarm nahezu in fortlaufender Richtung mit dem angrenzenden Theil des Colon ein-

gestellt war; in diesen Fällen war auch die Furche, welche ihn von dem letzteren abgrenzte, nur eben angedeutet.

Den wurmförmigen Fortsatz finde ich schon bei vollkommen ausgetragenen Früchten von sehr verschiedener Länge. In 15 gemessenen Fällen betrug sie bei solchen zwischen 3·6 und 7·4 *cm*. Eine Länge von 6—6·5 *cm* habe ich 11 mal notirt. Die oben erwähnte seichte Furche, welche von der 7. bis in die 10. Embryonalwoche die Übergangsstelle des Blinddarmes in den wurmförmigen Fortsatz stets deutlich kennzeichnet, ist bei älteren Embryonen häufig nicht mehr vorhanden; hingegen ist der letztere an oder in unmittelbarer Nähe der Übergangsstelle gewöhnlich scharf gegen den Blinddarm abgebogen und in seinem weiteren Verlauf verschiedentlich gekrümmt. Die Übergangsstelle selbst liegt in allen Fällen, in welchen die gesetzmässige Abknickung des Blinddarmes gegen das Colon vorhanden ist, an der dorsalen Seite des Dünndarmendstückes, bei sehr scharfer Abknickung sogar oberhalb desselben. Lage und Richtung des wurmförmigen Fortsatzes sind wegen seiner wechselnden, meist mehrfachen Biegungen sehr verschieden. Sein Anfangsstück liegt gewöhnlich medial von dem Colon ascendens, an der dorsalen Seite des Gekröses, und ist häufig mit diesem oder mit dem parietalen Bauchfell vor der rechten Niere oder unterhalb derselben verwachsen. In manchen Fällen hat der ganze wurmförmige Fortsatz seine Lage an der dorsalen Seite des Gekröses oder theilweise auch des Colon ascendens; nicht selten steigt er an der medialen Seite des letzteren eine Strecke weit ganz gerade nach oben und ist zwischen dem Mesocolon ascendens und dem Peritoneum parietale eingewachsen. Ein solcher Zustand, welcher gelegentlich auch beim Erwachsenen zur Beobachtung kommt und dann mit aussergewöhnlicher Länge des wurmförmigen Fortsatzes vergesellschaftet zu sein pflegt, übt eine sichtliche Rückwirkung auf die Einstellung des Blinddarmes gegen das Colon; denn der erstere ist dann so stark gegen das letztere abgeknickt, dass die Richtung beider geradezu parallel wird. Immerhin aber bildet es die Mehrzahl der Fälle, dass sich der wurmförmige Fortsatz hinter dem Dünndarmende nach unten abbiegt und mit einem kleineren oder grösseren Stücke unter dem Blinddarm hervorragt. In jenen

Ausnahmsfällen, in welchen der Blinddarm nur sehr wenig gegen das Colon abgeknickt war, lag die Ursprungsstelle des wurmförmigen Fortsatzes lateral und unten von dem steil an den Blinddarm ansteigenden Endstück des Dünndarmes frei vor; bald aber bog er sich medial ab, um in einem Falle sich gegen das Becken herab zu senken, in den anderen Fällen sich hinter den Dünndarm emporzukrümmen.

Von Wesenheit ist das Verhalten des Dünndarmendes zu dem Blinddarm. Von dem Momente an, als die Abknickung des Blinddarmes gegen das Colon eingetreten ist, stellt sich das Endstück des Ileum zu dem Dickdarm ausnahmslos so ein, dass es mittelst einer mehr oder weniger scharfen Biegung in die Richtung der Knickungsfurche kommt. Das unmittelbar vor dieser Biegung gelegene Stück des Ileum lagert sich an die mediale Wand[1] des Blinddarmes an und verwächst mit dieser. Die angewachsene Fläche des Dünndarmes ist umso grösser, je geringer die Abknickung des Blinddarmes ist. Unter allen Umständen kommt also das Ileum von unten her an die Knickungsfurche heran, um sich in dieselbe mit einer nach oben convexen Krümmung einzusenken. Der Eintritt des Dünndarmes in den Dickdarm erfolgt übrigens nicht in rein frontaler Richtung, sondern etwas schief von der dorsalen Seite her.

Unter den Veränderungen, welche der Blinddarm nach der Geburt, während der ersten Lebensjahre erfährt, ist vor Allem die Ausbildung der Taeniae zu nennen. In den ersten Monaten nach der Geburt sind sie am Blinddarm noch nicht so deutlich gesondert wie an den angrenzenden Theilen des Grimmdarmes, prägen sich aber noch im Laufe des ersten Halbjahres auch hier schärfer aus und laufen gegen die Spitze des kegelförmigen Blinddarmes zusammen. Es erscheint dann zunächst zwischen Taenia anterior und lateralis eine Reihe von

---

[1] Da die Einstellung des Blinddarmes zu den Orientirungsebenen des Leibes während der embryonalen Lageveränderungen des Dickdarmes mehrfach wechselt und auch beim neugeborenen Kinde keineswegs ganz constant ist, so werde ich zur Vermeidung von Missverständnissen die Bezeichnungen: ventral, dorsal, medial, lateral ohne Rücksicht auf die momentane Lage des Blinddarmes stets in dem Sinne gebrauchen, wie sie dem gesetzmässigen bleibenden Zustande entsprechen.

Haustra, von welchen das kleinste, am nächsten dem wurmförmigen Fortsatz gelegene zuerst auftritt. Das Verhalten dieser Haustra, sowie überhaupt die Formverhältnisse des Blinddarmes sind aber je nach dem Ausdehnungszustand sehr verschieden.

In der 2. Hälfte des 1. Lebensjahres erscheint der Blinddarm, wenn er vollständig leer und contrahirt ist, in scharfem Winkel gegen das Colon ascendens abgeknickt und schräg über die dorsale Fläche des Ileum hingelagert (Fig. 10). Im Vergleich zu dem geburtsreifen Foetus ist er nicht unbeträchtlich länger geworden; er verschmälert sich aber von dem Knickungswinkel an zunächst nur sehr wenig, um erst nahe dem wurmförmigen Fortsatz sich rascher zu verjüngen. Die Übergangsstelle in diesen letzteren, sowie die erwähnte Reihe der Haustra zwischen Taenia anterior und lateralis sind deutlich ausgeprägt. Andere Haustra sind noch nicht zu bemerken.

Von dem 2. bis zum 4. Lebensjahre findet man den Blinddarm noch recht häufig in völlig contrahirtem Zustand. Seine Gesammtform unterscheidet sich dann nur wenig von der eben beschriebenen (Fig. 11, 12). Die Taeniae erreichen ihre vollkommene Ausbildung, und das zwischen der Taenia anterior und dem Dünndarmende, sowie auch das zwischen Taenia mesenterica und lateralis gelegene Wandgebiet baucht sich etwas mehr vor. In einzelnen Fällen hatte an diesen Orten bereits die Bildung von Haustra begonnen; in anderen Fällen waren solche nur andeutungsweise zwischen den quer über den Darm verlaufenden Gefässzweigen vorhanden, oder sie fehlten auch gänzlich.

War der Blinddarm in ausgedehntem Zustande, so zeigte er in den ersten Lebensmonaten noch stets eine ausgeprägte Kegelform (Fig. 21), jedoch fand sich an der dem Dünndarm zugekehrten Wandseite eine etwas stärkere Vorbauchung. Schon in der 2. Hälfte des 1. Lebensjahres aber ist der gefüllte Blinddarm mehr oder weniger gerundet, entweder von demselben Caliber wie das ausgedehnte Colon ascendens, oder etwas weiter, und gegen dieses ein wenig dorsal abgebogen. Die Dehnung des Blinddarmes erstreckt sich auf den ganzen Umfang desselben, weit vorwiegend aber auf jene

Theile der Wand, welche dies- und jenseits an die Taenia mesenterica angrenzen; darin ist insbesondere auch jenes Gebiet inbegriffen, welches mit dem Endstück des Ileum verwachsen ist. Bei starker Ausdehnung setzt der wurmförmige Fortsatz ganz unvermittelt ein, bei mässiger Ausdehnung aber erhält sich noch ein kurzes kegelförmiges Endstück des Blinddarmes, welches den Übergang in den Processus vermiformis vermittelt.

Ganz ähnlich verhält sich der ausgedehnte Blinddarm noch bei Kindern aus dem Ende des 1. und dem Anfang des 2. Lebensjahres. Auch bei diesen besitzt der ausgedehnte Blinddarm noch eine ziemlich glatte Oberfläche, da die bereits gebildeten Haustra sich bei etwas stärkerer Dehnung der Wand zum grössten Theil nahezu vollständig ausgleichen.

Vom 3. oder 4. Lebensjahre an, sobald die Taeniae und Haustra vollkommen ausgebildet sind, nimmt der ausgedehnte Blinddarm in jeder Hinsicht die Formen an, welche wir vom erwachsenen Menschen kennen, jedoch sind die Einzelnheiten derselben regelmässig viel schärfer ausgebildet, als wie sie sich häufig an sehr stark ausgedehnten Blinddärmen Erwachsener finden. Als gesetzmässige Formverhältnisse des ausgedehnten Blinddarmes können für das spätere Kindesalter die folgenden gelten.

An der medialen, zugleich etwas nach vorne gerichteten Wand, d. i. zwischen der Taenia anterior und dem Dünndarmeintritt findet sich eine stärkere Ausbuchtung, welche durch eine tiefe horizontale Furche von dem Colon abgegrenzt ist; sie erstreckt sich bis unter das abgebogene Dünndarmende herab und ist in ihrem unteren Theile mit diesem letzteren verwachsen. Eine zweite, annähernd dreiseitige Ausbuchtung sitzt an der dorsalen Wand, medial von der Taenia lateralis; sie reicht mit ihrer Spitze bis gegen die dorsale Wand des Ileum heran. Beide Buchten sind durch eine flache, den Ausläufern der Taenia mesenterica entsprechende Furche von einander abgegrenzt und eine jede für sich ist durch seichte, dem Verlaufe der über sie hinziehenden Gefässzweige entsprechende Furchen mehr oder weniger deutlich in drei oder vier Haustra abgetheilt.

Die Taenia anterior und lateralis laufen gegen einander convergirend und einen flachen, medial concaven Bogen beschreibend unter und hinter das Dünndarmende herab, um sich an der Abgangsstelle des Processus vermiformis zu vereinigen. Zwischen diesen beiden Taeniae liegt eine Reihe von 4—5 Haustra, von welchen die oberen breiter sind und die Wölbung der ventralen, zugleich etwas lateral gerichteten Wand erzeugen, die unteren aber den etwas verschmälerten Grund des Blinddarmes formen. Der bogenförmige Verlauf dieser beiden Taeniae hängt damit zusammen, dass der Blinddarm als Ganzes unter dem Dünndarmende dorsal abgebogen ist. Die Convexität dieser Abbiegung tritt in Form der erwähnten Wölbung der ventralen Wand hervor; der Concavität entspricht eine tiefe, annähernd horizontale, ausnahmslos scharf ausgeprägte, von der Taenia anterior um die mediale und dorsale Seite des Darmes bis an die Taenia lateralis sich erstreckende Furche, in welche sich das Endstück des Dünndarmes einsenkt. Ich will dieselbe als Grenzfurche des Blinddarmes bezeichnen. Durch den Eintritt des Dünndarmendes wird sie in einen etwas längeren und tieferen dorsalen und einen kürzeren ventralen Antheil getrennt. Der dorsale Antheil (Fig. 15) reicht bis an die Taenia lateralis heran und wird oben durch das unterste Haustrum des Colon ascendens, unten durch die dreiseitige dorsale Bucht des Blinddarmes begrenzt; an der Innenseite des Darmes correspondirt ihm das Frenum Morgagnii posterius. Der ventrale Antheil der Grenzfurche fällt in die mediale Wand des Darmes und reicht bis zur Taenia anterior; er ist es, der die Buchtung der medialen Wand des Blinddarmes gegen das Colon ascendens abgrenzt; ihm entspricht an der Innenseite das Frenum Morgagnii anterius. Die ganze Grenzfurche ist nichts Anderes, als der durch die Dehnung und Vorwölbung der angrenzenden Wandgebiete verengte und vertiefte Knickungswinkel, welchen wir bei contrahirtem Blinddarm kennen gelernt haben.

Die dauernde Erhaltung der Grenzfurche hängt sichtlich mit zwei Umständen zusammen; einmal mit der flächenhaften Anwachsung des Dünndarmendstückes an den Blinddarm und an das Colon ascendens im Bereiche der Grenzfurche, wovon

noch später die Rede sein soll, dann aber mit dem eigenthümlichen Verhalten der Taenia mesenterica beim Übertritt auf den Blinddarm. Schon im untersten Theile des Colon ascendens fasert sich diese Taenia auf; ein Theil ihrer Muskelfaserbündel geht in die Längsfaserschichte des Ileum, ein anderer in die Valvula coli über; einzelne feine Bündel treten in die Plica ileocaecalis des Bauchfelles, einzelne auch in die Tiefe des dorsalen Antheiles der Grenzfurche ein. Der grössere Theil ihrer Muskelfasern aber setzt, zu einem breiteren oder zu zwei bis drei schmäleren Bündeln gesammelt, an der dorsalen Seite des Dünndarmendes vorbei brückenförmig über die tiefste Stelle der Grenzfurche hinweg, um dann theils in die dorsale Wand des Blinddarmes auszustrahlen, theils sich der Längsfaserschichte des wurmförmigen Fortsatzes beizugesellen (Fig. 10 bis 13 und Fig. 15).

Dieses Bündel ist schon von Luschka[1] erwähnt, aber erst vor Kurzem von Oscar Kraus[2] ausführlicher beschrieben und als Habenula caeci bezeichnet worden. An ganz contrahirten Blinddärmen von Kindern aus den ersten Lebensjahren schreitet dieses Bündel in einiger Entfernung von dem Scheitel des Knickungswinkels von dem Colon ascendens auf das Caecum hinweg und verhält sich in der That als ein Haftbändchen, welches die Winkelstellung des Blinddarmes aufrecht erhält. Genau dasselbe findet man an dem contrahirten Blinddarm des Erwachsenen. Dass auch die dorsale Abbiegung des ausgedehnten Blinddarmes unter dem Einfluss dieses Haftbändchens steht, ist ebenfalls von Oscar Kraus hervorgehoben worden. Wie dieser Autor, so habe auch ich dasselbe an älteren Embryonen constant gefunden. An jüngeren Embryonen — bis zum 6. Monat — ist es nicht nachweisbar; auf seine Entstehung komme ich noch am Schlusse zurück.

Aus den mitgetheilten Thatsachen ist zu entnehmen, dass die Grundform des Blinddarmes nicht nur bei Embryonen, sondern auch im kindlichen Alter die kegelförmige ist, und

---

[1] Luschka, Die organische Muskulatur innerhalb verschiedener Falten des menschlichen Bauchfelles. Reichert's Arch., 1862, S. 202.

[2] Oscar Kraus, Zur Anatomie der Ileocoecalklappe, in v. Langenbeck's Arch., 44. Bd., 2. Heft.

dass die in früher embryonaler Entwicklungsstufe auftretende Winkelstellung des contrahirten Blinddarmes auch für das Kindesalter eine gesetzmässige Erscheinung ist. Die Überführung der Kegelform bei jedesmaliger Anfüllung in die gerundete und bauschige Form beruht auf der vorwiegenden Dehnung und Wölbung jener Wandbezirke des Blinddarmes, welche die Ausläufer der Taenia mesenterica umgeben und im ausgedehnten Zustand als Buchten der ventralen und dorsalen Wand heraustreten. Unter dem Einfluss dieser Dehnung und unter der damit verbundenen fortschreitenden Verdünnung und Verbreiterung der Endstücke aller drei Taeniae flacht sich die kegelförmige Zuspitzung des Blinddarmes mehr und mehr ab, um bei einem bestimmten Füllungsgrade vollkommen zu verschwinden; der wurmförmige Fortsatz erhebt sich dann ganz unvermittelt aus der gerundeten Wand des Blinddarmes. Eine andere Folge der Ausdehnung ist, wie schon oben bemerkt wurde, die Umwandlung des Knickungswinkels des contrahirten Blinddarmes in die tiefe Grenzfurche. Zieht sich der Blinddarm wieder zusammen, so verkleinern sich unter der vereinten Wirkung der kreisförmigen Muskelfasern und der Taeniae die Wölbungen und Haustra mehr und mehr, bis der Blinddarm wieder zu seiner kegelförmigen Grundgestalt zurückkehrt.

An Leichen erwachsener Personen befindet sich der Blinddarm nur selten in ganz oder nahezu contrahirtem Zustand. Unter der Zahl von mehr als 200 Leichen, welche ich darauf hin beobachtet habe, fand sich nur viermal ein solcher vor, und zwar dreimal bei Männern im Alter von 30, 42 und 45 Jahren und einmal bei einer Frau in den mittleren Lebensjahren, deren Alter ich nicht genau in Erfahrung bringen konnte. Dazu darf ein vollkommen contrahirter Blinddarm von einem 13 Jahre alten Knaben gezählt werden. In allen diesen Fällen besass er genau dieselbe Kegelform, welche dem contrahirten Blinddarm des Kindes eigen ist (Fig. 13). Wie bei dem letzteren war der Winkel, in welchem er sich gegen das Colon einstellte, ein verschieden grosser, in drei Fällen ein mehr oder weniger spitzer, in einem Falle ein stumpfer. An einigen anderen Blinddärmen von Erwachsenen, welche nur wenig ausgedehnt waren, fand

sich insoferne eine Andeutung dieser Form, als die mediale und die dorsale Wand zwar etwas vorgebaucht und mit kleinen Haustra versehen waren, das Endstück des Blinddarmes aber sich gegen den wurmförmigen Fortsatz hin zuspitzte — eine Form also, welche auch bei nur mässig gefüllten Blinddärmen von Kindern vorkommt.

Der ausgedehnte Blinddarm des Erwachsenen verhält sich hinsichtlich seiner Form in der weitaus grössten Zahl der Fälle in allem Wesentlichen so wie der ausgedehnte Blinddarm des 3—4 Jahre alten Kindes; jedoch kommt nicht selten ein höhergradiger Ausdehnungszustand zur Beobachtung, mit welchem gewisse Eigenthümlichkeiten der Form verknüpft sind. Bei sehr starker Ausdehnung fliessen nämlich die Buchten der medialen und der dorsalen Wand zu einer einzigen grossen, das Dünndarmende von unten her umgreifenden Bucht zusammen, da sich die dem Endstück der Taenia mesenterica entsprechende Furche vollständig ausgleicht.

Auch die Haustra fehlen dann an diesem Wandgebiet vollkommen, und selbst zwischen der Taenia anterior und lateralis, wo sie sonst am schärfsten ausgeprägt sind, gleichen sie sich mehr oder weniger aus, während sie an dem angrenzenden Theile des Colon bei demselben Dehnungszustand noch vollständig erhalten sind. Im höheren Alter kommt es sogar vor, dass alle Furchen vollkommen verschwunden sind und der ausgedehnte Blinddarm allenthalben eine ganz glatte Oberfläche besitzt. Nur die Grenzfurche war unter allen Umständen vorhanden.

Abgesehen von dem bis jetzt ins Auge gefassten gleichmässigen Ausdehnungszustand begegnet man an Leichen erwachsener Personen mitunter Formen, welche auf ungleichmässiger Ausdehnung des Blinddarmes beruhen. Es kommt vor, dass die Reihe der zwischen Taenia lateralis und anterior befindlichen Haustra, also der Grund und die laterale Wand, oder auch nur ein Theil dieser Haustra mehr oder weniger ausgedehnt, die medialen und dorsalen Wandgebiete aber contrahirt sind. Dann erscheint der Blinddarm im Verhältniss zu seiner Länge sehr schmal, annähernd cylindrisch und lauft gegen den wurmförmigen Fortsatz in eine kurze, kegel-

förmige Spitze aus. In anderen Fällen bestand neben der Ausdehnung der erwähnten Haustra noch eine Vorwölbung der medialen Blinddarmwand bei contrahirter dorsaler Wand, oder umgekehrt; es fehlte dann die kegelförmige Zuspitzung des Blinddarmes, oder sie war nur andeutungsweise vorhanden. Ganz eigenartige Formen entstehen in einzelnen Fällen bei starker Dehnung und buckelförmige Vorbauchung eines einzigen Haustrum, oder der dorsalen oder der medialen Wand bei im Übrigen völlig contrahirtem Blinddarm.

Die Abgangsstelle des wurmförmigen Fortsatzes befindet sich gesetzmässig nicht am Grunde des Blinddarmes, sondern bei ausgedehntem Zustand desselben an der dorsalen Wand, hinten und unten von der Eintrittsstelle des Ileum; bei contrahirtem Blinddarm in der Regel an der dorsalen Seite des Endstückes des Dünndarmes. Dies ist darin begründet, dass der Grund des Blinddarmes, d. h. der am meisten nach unten vorragende Theil desselben, wie oben auseinandergesetzt worden ist, keineswegs dem eigentlichen Ende des Blinddarmes entspricht, sondern gesetzmässig durch die Wölbung der lateralen Wand, also durch eines jener Haustra gebildet wird, welche sich zwischen Taenia anterior und lateralis aneinander reihen.

Im Allgemeinen steht die Lage der Abgangsstelle des wurmförmigen Fortsatzes in unmittelbarem Zusammenhang mit der Anordnung der Taeniae, welche sämmtlich gegen dieselbe zusammenlaufen. Bei contrahirtem Darm vereinigen sich alle drei Taeniae, unter spitzen Winkeln convergirend, schon an dem kegelförmigen Ende des Blinddarmes. Bei ausgedehntem Blinddarm ziehen die Bündel der Taenia mesenterica senkrecht von oben kommend, das Endstück der Taenia anterior genau gegenüber, von unten kommend an die Abgangsstelle heran, so dass die Zugrichtung beider diametral entgegengesetzt ist. Auf die beiden genannten Taeniae ist das Endstück der Taenia lateralis unter rechtem Winkel eingestellt, so dass die Zugrichtung dieser in die Horizontale fällt. Durch diese Anordnung erscheint unter Voraussetzung gleichmässigen Contractionszustandes der drei Taeniae eine gewisse Constanz der Abgangsstelle des wurmförmigen Fortsatzes hinsichtlich ihrer Lage an der Blinddarmwand gesichert.

Im einzelnen Falle aber kommen dafür noch zwei Momente wesentlich in Betracht: der Grad der Abknickung des Blinddarmes gegen das Colon ascendens und der Ausdehnungszustand des Blinddarmes. Ist die Abknickung eine sehr geringe, so geht der wurmförmige Fortsatz nahe dem Grunde des Blinddarmes oder auch aus diesem selbst ab. Ist dabei der Blinddarm contrahirt oder nur wenig ausgeweitet, so erscheint er in Gestalt eines mehr oder weniger gerade gestreckten Trichters, aus dessen unterem Ende der wurmförmige Fortsatz hervorgeht. Diese Form ist mir bei erwachsenen Personen niemals, wohl aber, wie ich schon früher erwähnt habe, in einzelnen Fällen bei älteren Embryonen und bei Kindern aus den ersten Lebensmonaten vorgekommen. Bei contrahirtem Blinddarm und normaler Abknickung desselben befindet sich die Abgangstelle des Processus vermiformis an der dorsalen Seite des Dünndarmendes oder selbst über dieses emporgerückt. Ist der Blinddarm in gewöhnlichem Masse abgeknickt und gleichmässig bis zu mässiger Spannung seiner Wand ausgedehnt, so liegt die Abgangsstelle des wurmförmigen Fortsatzes bei erwachsenen Personen im Mittel 3 *cm* unterhalb der Grenzfurche; bei geringerer Ausdehnung ist dieser Abstand entsprechend kleiner. Bei ungleichmässiger Ausdehnung der Blinddarmwand ist er unter sonst gleichen Umständen von dem Ausdehnungszustand des unmittelbar unter dem Dünndarmeintritt gelegenen Wandgebietes abhängig.

Über das Verhalten und über die verschiedenen Zustände des wurmförmigen Fortsatzes liegen bereits erschöpfende Mittheilungen vor; insbesondere ist die Obliteration desselben in jüngster Zeit sehr eingehend von E. Zuckerkandl[1] behandelt worden. Ich beschränke mich daher auf die kurze Anführung einer Beobachtung, welche im Anschluss an die Untersuchungen dieses Autors nicht ohne Interesse sein dürfte.

Bei einem 47 Jahre alten Mann fand ich den nur 2·4 *cm* langen Processus vermiformis an seinem Ende hakenförmig umgebogen und mit einer Lichtung von gewöhnlicher Weite versehen. An das abgebogene Ende desselben reihten sich

[1] E. Zuckerkandl, Über die Obliteration des Wurmfortsatzes beim Menschen. Anatom. Hefte, I. Abth., IV. Bd., 1. Heft, 1894.

zwei kugelförmige Körperchen an, deren jedes 4 *mm* im Durchmesser hatte. Das unmittelbar an das blinde Ende des wurmförmigen Fortsatzes angeschlossene und mit diesem nur durch ganz lockeres Bindegewebe verbundene Körperchen erwies sich bei der mikroskopischen Untersuchung von Durchschnitten als ein obliterirtes Stück des wurmförmigen Fortsatzes, in welchem sich noch die beiden Muskelschichten und die in charakteristischer Weise veränderte Schleimhaut erhalten hatten. Es war also in diesem Falle zur vollständigen Abschnürung eines kleinen Theiles des wurmförmigen Fortsatzes gekommen. Das zweite Körperchen erwies sich als ein dünnwandiges, bläschenförmiges Divertikel des wurmförmigen Anhanges, welches der Seitenwand desselben aufsass und mit der Lichtung desselben in weit offener Communication stand.

Die ganze Reihe von Beobachtungen, welche mir bezüglich der Formverhältnisse des Blinddarmes in den verschiedenen Altersstufen vorlag, musste mir den Gedanken nahelegen, dass die Formbildung desselben schon im 3. bis 4. Lebensjahre beendet sei, dass auch dem Blinddarm des erwachsenen Menschen gesetzmässig die Kegelform zu Grunde liege, und dass die uns gewöhnlich vorkommende, von den Anatomen bisher ausschliesslich ins Auge gefasste Form eben nur dem stark ausgedehnten Blinddarm eigen sei. Ich musste mir aber die Einwendung machen, dass in den vereinzelten Fällen, in welchen ich am Erwachsenen die Kegelform des contrahirten Blinddarmes beobachtet hatte, vielleicht ausnahmsweise die infantile Form desselben erhalten geblieben sei. Als ich den oben erwähnten, vollkommen contrahirten Blinddarm eines 13 Jahre alten Knaben, welcher abgesehen von der absoluten Grösse in Allem den contrahirten Blinddärmen der Erwachsenen glich, in die Hand erhielt, machte ich den Versuch, durch vorsichtiges Einleiten von wässeriger Pikrinsäurelösung unter einem constanten Druck von 25 *mm* Quecksilber (mittelst des Hering'schen Injectionsapparates) die Formveränderungen dieses Blinddarmes während der allmäligen Ausdehnung desselben zur unmittelbaren Anschauung zu bringen. Dies gelang in der That in der befriedigendsten Weise. Man sah zunächst die Haustra an der lateralen Wand, dann die Wölbungen an der medialen und dorsalen

Wand mehr und mehr hervortreten, die Zuspitzung gegen den wurmförmigen Fortsatz allmälig sich verflachen und endlich ganz verschwinden, während sowohl der dorsale, als der ventrale Antheil der Grenzfurche sich dem Fortschreiten der Dehnung gemäss vertiefte. Noch bevor der Versuch bis zur ganz prallen Füllung des Blinddarmes gediehen war, hatte derselbe bereits in jeder Hinsicht die typische Form des gedehnten, ausgewachsenen Blinddarmes angenommen (Fig. 14 und 15). Denselben Versuch habe ich weiterhin mit demselben Ergebniss an dem contrahirten Blinddarm eines 3- und eines $3^1/_2$-jährigen Kindes wiederholt.

Ist die Gestalt des Blinddarmes während des Lebens so auffallenden Veränderungen unterworfen, so müssen diese nothwendig an den Contractionszustand seiner Muskulatur geknüpft und in der besonderen Anordnung dieser letzteren begründet sein. Um in dieser Beziehung einen näheren Einblick zu erhalten, habe ich mehrere Blinddärme von Erwachsenen, welche ich in ausgedehntem Zustand und in der diesem entsprechenden gesetzmässigen Form an der Leiche vorgefunden hatte, zunächst mit einer Pikrinsäure- oder Formalinlösung durchgespült und dann mit derselben Flüssigkeit ziemlich prall angefüllt. In diesem Zustande habe ich die drei Taeniae, sowie die zwischen diesen befindliche dünne Schichte der Längsmuskelfasern im ganzen Bereiche des Blinddarmes mit dem Messer sorgfältig abgelöst. Als dies geschehen war, zeigte sich in allen Fällen die Form des Blinddarmes auffallend geändert. Er hatte nun die Gestalt eines weiten, glattwandigen Trichters angenommen, an dessen Spitze der wurmförmige Fortsatz hervorging — also genau dieselbe Gestalt, welche der ausgedehnte Blinddarm des neugeborenen Kindes zeigt, an welchem die Taeniae noch nicht zur Ausbildung gekommen sind. Die blossgelegte Kreisfaserschichte umgab nun mit ihren parallel laufenden, gegen die Spitze des Trichters hin immer kleinere Kreise beschreibenden Bündeln den ganzen Blinddarm in ununterbrochener Lage. Es kann also keinem Zweifel unterliegen, dass die gewöhnliche Form des gleichmässig ausgedehnten Blinddarmes unter dem speciellen Einfluss und durch die Zugwirkung der Längsmuskelschichte, insbesondere der drei Taeniae zu Stande kommt.

Dabei ist es von Wesenheit, dass die drei Taeniae an dem contrahirten Blinddarm in sehr spitzen Winkeln convergiren und schon an dem Endstück des Blinddarmes ineinander fliessen, während sie bei der Ausdehnung des Darmes allmälig auseinander rücken, bis sie sich endlich in Gestalt eines T gegeneinander einstellen und sich erst an der Abgangsstelle des wurmförmigen Fortsatzes vereinigen.

Die Anordnung, welche den Bündeln der Kreismuskelschichte bei der gesetzmässigen Form des ausgedehnten Blinddarmes zukommt, kann der mitgetheilten Erfahrung zufolge nur bei vollständiger Erhaltung der Längsfaserschichte, also nur an dem umgestülpten Blinddarm, durch Ablösung der Schleimhaut und des submucösen Bindegewebes zur Anschauung gebracht werden. Nach Durchführung dieser, grosse Mühe und Sorgfalt erheischenden Präparation sieht man, dass die Bündel der Kreisfaserschichte im ganzen Bereiche der Taeniae dicht aneinander gedrängt sind, beim Übertritt auf die angrenzenden Haustra aber jederseits fächerförmig auseinanderweichen, um über dieselben bogenförmig auszustrahlen; an der höchsten Wölbung der Haustra ist daher die Kreisfaserschichte sehr dünn, in den zwischenliegenden Furchen erheblich stärker. In der nächsten Umgebung der Abgangsstelle des wurmförmigen Fortsatzes sind die Bündel der Kreisfaserschichte auf ein dreiseitiges Feld ausgezogen, dessen Ecken den Endstücken der drei Taeniae entsprechen und in dessen Mitte sich die Öffnung für den wurmförmigen Fortsatz befindet. In der Regel ist dieses Feld an wohl conservirten Blinddärmen ohne jede Präparation zu erkennen, da es bei der Ansicht von aussen gewöhnlich etwas erhaben und von seichten Furchen umgrenzt ist; an der Innenseite entsprechen diesen letzteren Schleimhautfalten, welche zu einem Dreieck gruppirt sind. Dass diese eigenthümliche Anordnung mit der Abflachung der kegelförmigen Spitze des Blinddarmes unmittelbar zusammenhängt, ist nicht zu verkennen. Am vollständig contrahirten Blinddarm ist die Kreisfaserschichte allenthalben annähernd gleich dick, und ihre Bündel sind sämmtlich unter einander parallel, zu regelmässigen Kreistouren geordnet, die Längsfaserschichte auch im Bereiche der Haustra deutlich hervortretend.

In den mitgetheilten Versuchen und Präparationsergebnissen glaube ich die Bestätigung gefunden zu haben, dass die Grundform des Blinddarmes auch bei dem erwachsenen Menschen die eines Kegels ist, dass alle anderen Formen desselben, welche in der Breite normaler Verhältnisse vorkommen, aus dieser Grundform abzuleiten sind und auf gleichmässige Ausdehnung verschiedenen Grades, oder auf ungleichmässige Ausdehnung der Wand zurückgeführt werden müssen. Die Ursache der Formveränderungen liegt in der besonderen Anordnung der Muskulatur. Die Verhältnisse liegen also ganz ähnlich wie bei dem Magen des Menschen, dessen verschiedene Formen ebenfalls durch gleichmässige oder ungleichmässige Ausdehnung seiner Wand aus der nur selten zu beobachtenden Cylinderform des ganz contrahirten Organes entstehen.

Ich komme nun noch kurz auf die Abgrenzung des Blinddarmes gegen das Colon ascendens zurück. Diese ist bis jetzt von den meisten Anatomen ziemlich willkürlich und keineswegs übereinstimmend angenommen worden. Nach Allem, was ich über die Formbildung des Blinddarmes beigebracht habe, kann nur die oben beschriebene Grenzfurche, beziehungsweise bei contrahirtem Darm der Knickungswinkel, als die naturgemässe, in der Entwicklungsgeschichte begründete Grenzmarke angesehen werden. Sie ist als anatomischer Anhaltspunkt auch desshalb sehr geeignet, weil sie in jedem Lebensalter und bei jedem Ausdehnungszustand scharf ausgeprägt und sowohl an der Aussen-, als auch an der Innenseite des Darmes leicht zu erkennen ist. Diese Grenzbestimmung fällt mit jener zusammen, welche sich bei Gegenbaur[1] findet; sie unterscheidet sich aber beispielsweise von der durch Oscar Kraus[2] angenommenen dadurch, dass das Haustrum ileocolicum dieses Autors bereits als erstes Haustrum des Colon ascendens zu bezeichnen wäre; sie ist endlich entschieden präciser als die in den neueren Anatomien durchaus vorkommende Angabe,

---

[1] Gegenbaur, Lehrbuch der Anatomie des Menschen, 5. Aufl., II. Bd., S. 64.

[2] Oscar Kraus, l. c.

nach welcher der Blinddarm als das unterhalb der Einmündungsstelle des Dünndarmes gelegene Stück des Dickdarmes definirt wird.

Als das Manuscript zu dem vorliegenden Aufsatz schon nahezu fertiggestellt war, erhielt ich dank der Freundlichkeit des Herrn J. Struthers den Sonderabdruck einer Abhandlung,[1] welche die Formverschiedenheiten des Blinddarmes, der Valvula coli und des wurmförmigen Fortsatzes des Menschen zum Gegenstande hat. Struthers hat, zunächst aus praktischen Gründen, um einen brauchbaren Anhaltspunkt für seine Massbestimmungen zu gewinnen, die Grenze des Blinddarmes gegen das Colon ascendens an dieselbe Stelle gesetzt wie ich. Seine »anterior and posterior fraenal furrows« entsprechen vollkommen dem von mir vorhin beschriebenen »vorderen und hinteren Antheil der Grenzfurche«. In der Beurtheilung der Formen des Blinddarmes weicht aber Struthers sehr wesentlich von meiner Auffassung ab. Dies erklärt sich wohl daraus, dass er den contrahirten Zustand des Blinddarmes nicht in den Kreis seiner Untersuchungen aufgenommen und dass er seinen Beschreibungen und Abbildungen ausschliesslich Trockenpräparate zu Grunde gelegt hat. Dem letzteren Umstand dürfte vielleicht Manches von den auffallenden Formen des Blinddarmes, welche sich in seinen Abbildungen finden, zuzuschreiben sein. Da sich auch über die dem Trocknen vorausgegangene Behandlung der Präparate keine näheren Angaben finden, so wage ich es nicht, auf eine nähere Beurtheilung derselben einzugehen.

Unter der Bezeichnung Vestigial fossa beschreibt Struthers jenes auch von mir beobachtete und oben erwähnte dreieckige Feld an dem Blinddarm, innerhalb dessen sich die Abgangsstelle des wurmförmigen Fortsatzes befindet; es entspricht nach ihm dem Endstücke des foetalen Blinddarmes. Ich kann dem vollkommen beistimmen, jedoch mit dem Zusatze, dass es nicht minder dem zugespitzten Ende des contrahirten Blinddarmes des Erwachsenen entspricht. Struthers ist aber

[1] John Struthers, Varieties of the appendix vermiformis, caecum and ileo-colic valve in man. Edinburgh Medical Journal for October, November and December 1893.

der Meinung, dass dieses Feld durch gabelförmige Spaltung der Endstücke der Taeniae und gegenseitige Vereinigung derselben vor dem Übergang auf den wurmförmigen Fortsatz zu Stande komme. Nach neuerlicher Durchsicht meiner Präparate muss ich die von mir oben gegebene Darstellung aufrecht erhalten, nach welcher es nicht die äussere, sondern die innere (circuläre) Muskelschicht ist, auf deren besondere Anordnung am ausgedehnten Blinddarm dieses dreieckige Feld zurückgeführt werden muss. Die Beobachtung von Struthers fusst auch in diesem Falle auf getrockneten, durchsichtigen Präparaten; an solchen kann man aber, wie ich mich überzeugt habe, nicht mehr unterscheiden, was an dieser Stelle der äusseren und was der inneren Muskelschichte angehört.

## Die Valvula coli.

Ich knüpfe hier an die in der 8. bis 10. Woche auftretende Abknickung der Blinddarmanlage gegen das Colon an. Bis dahin ist keine Andeutung einer Klappe vorhanden. Die nächste Folge jener Abknickung ist, dass das Endstück des Dünndarmes, soweit es in den Knickungswinkel fällt, nicht mehr seine cylindrische Gestalt und Lichtung bewahrt, sondern von oben und unten her durch die angrenzenden Wandtheile des Dickdarmes abgeflacht wird und daher gegen seine Mündung hin keilförmig wird. Zugleich ist nun jener Theil des Dünndarmendes, welcher in der vorausgegangenen Entwicklungsstufe sich unter spitzem Winkel an den Darmanhang angeschlossen hatte, an einem Theile seiner äusseren Oberfläche in unmittelbare Berührung mit der Aussenseite der Blinddarmanlage getreten, und zwar zunächst an der Stelle, wo das Dünndarmende von dieser letzteren umfangen wird, d. i. also an der dem Gekrösansatz gegenüberliegenden Seite. So bilden die in gegenseitige Berührung gekommenen Antheile der Dünn- und Blinddarmwand eine in die Darmlichtung vorragende Falte, in welche alle Bestandtheile der sich berührenden Darmwände eingehen (Fig. 16). In dieser Falte ist die untere Lippe der Valvula coli vorgebildet. In ganz ähnlicher Weise tritt auch die dem Gekrösansatz entsprechende Seite des Dünndarmendes

mit dem Anfangsstück des Colon in Berührung und bildet mit diesem die Anlage der oberen Klappenlippe.

Von den beiden Klappenlippen ist nur die obere mit ihrem freien Rande der Lichtung des Dickdarmes zugewendet, ohne jedoch vorerst in dieselbe hineinzuragen. Der Rand der unteren Lippe ist gerade nach oben, der Lichtung des Dünndarmes zugekehrt. In dem Masse jedoch, als sich im Laufe der Entwicklung der Blinddarm immer schärfer gegen das Colon abknickt, werden die Berührungsflächen der genannten Darmtheile grösser, und in demselben Masse vergrössern sich die Lippen der Klappe und treten dann mehr und mehr gegen die Lichtung des Blinddarmes vor (Fig. 17, 18). In dieser Weise ist die Valvula coli von der Mitte des 4. Embryonalmonates an vollkommen ausgebildet, und da die Gewebsbestandtheile der Darmwände sich an der Berührungsfläche vereinigen, erhält sie die Bedingung ihres bleibenden Bestandes.

Auch die Falten der Darmwand, welche im ausgebildeten Zustand unter dem Namen der Frena Morgagnii bekannt sind, lassen sich jetzt schon deutlich erkennen; sie sind, wie schon Huschke[1] hervorgehoben hat, nichts Anderes als Theile der der Knickungsfurche entsprechenden Falte der Darmwand, welche sich dorsal und ventral von der Mündung des Dünndarmes hinziehen; schon jetzt ist das dorsale Frenum, welches der grössten Tiefe der Knickungsfurche entspricht, länger und breiter als das ventrale.

Die Formveränderungen, welche an der Klappe im weiteren Verlaufe der Entwicklung zur Beobachtung kommen, müssen im Wesentlichen als Folgeerscheinungen des Wachsthums der Darmwand und zunächst insbesondere des vorwiegenden Wachsthums des Dünndarmes aufgefasst werden. Die obere Lippe der Klappe nimmt vom 5. Embryonalmonat an erheblich mehr an Ausdehnung zu als die untere, drängt sich demgemäss stärker in die Lichtung des Blinddarmes vor und neigt sich nach unten, der Wölbung des Blinddarmes zu; sie ist daher nahezu parallel mit der Längsrichtung des angrenzenden Theiles des Colon eingestellt. Die kürzere untere Lippe ist nach unten abgebogen, so dass die ganze Klappe gegen den Grund des

[1] E. Huschke, Eingeweidelehre, 1844, S. 101.

Blinddarmes gerichtet ist und gleichsam als Inhalt des letzteren erscheint (Fig. 19).

Zur Zeit der Geburtsreife hat die Klappe schon eine beträchtliche Grösse erreicht. Wenn bei todtgeborenen reifen Früchten das Caecum und das Colon ascendens leer und zusammengezogen sind, so erscheint die blossgelegte Klappe als ein kegel- oder zapfenförmiger Vorsprung von 7—8 *mm* Länge, welcher die Lichtung des Blinddarmes vollständig ausfüllt. Die obere Klappenlippe berührt mit der ganzen Breite ihrer oberen Fläche die laterale Wand des Blinddarmes; die untere, beträchtlich kürzere Lippe liegt der medialen Wand des Blinddarmes und anderseits der oberen Lippe an; das freie, abgerundete Ende der völlig geschlossenen Klappe ist dem Grund des Blinddarmes zugewendet. Die Frena Morgagnii sind kurz und treten nur wenig an der inneren Darmfläche vor. Hat man aber den Blinddarm eines neugeborenen oder wenige Monate alten Kindes in ausgedehntem Zustand vor sich, so tritt an der dorsalen Wand desselben die abgeplattete, mehr oder weniger keilförmige, mit stumpfrandigen Lippen versehene Klappe in die Darmlichtung vor (Fig. 21). Die untere Lippe ist beträchtlich kürzer als die obere, ihr freier Rand mehr oder weniger concav ausgeschnitten, so dass die beiden Klappenränder schon bei sehr mässiger Ausdehnung nicht in Berührung treten können, die Klappe also nicht schlussfähig ist. Die flach elliptische Öffnung der Klappe wird demgemäss von der oberen Lippe erheblich überragt und ist nach vorne unten gerichtet. Von den beiden Frena ist das dorsale besonders stark ausgeprägt.

Im Laufe des weiteren Wachsthums tritt noch ein Moment ein, welches zur Ausbildung, beziehungsweise Vergrösserung der Valvula coli beiträgt; es ist dies die schon in den letzten Foetalmonaten, besonders aber nach der Geburt eintretende stärkere Wachsthumsenergie und die periodische Ausdehnung des Dickdarmes, vermöge welcher das Caliber des letzteren das des Dünndarmes mehr und mehr übertrifft. Das Endstück des Dünndarmes wird dann oben und unten von der sich vorwölbenden Wand des Dickdarmes noch weiter überlagert und die schon vorher vorhanden gewesene Berührungsfläche ver-

grössert. So kann allmälig eine bleibende Vergrösserung der Klappe herbeigeführt werden, anderseits aber kann die stärkere Vorwölbung der oben und unten an das Dünndarmende angrenzenden Haustra bei jedesmaliger stärkerer Ausdehnung des Blinddarmes bis zu einem gewissen Grade compensatorisch zu Gunsten der Schlussfähigkeit der Klappe wirken.

Der Längenunterschied der beiden Lippen gleicht sich in vielen Fällen allmälig mehr und mehr aus, ihre Wände ragen annähernd gleich weit vor, die Öffnung der Klappe wird schlitzförmig. In anderen Fällen jedoch ist die untere Klappenlippe auch noch bei erwachsenen Personen erheblich kürzer als die obere und mit einem mehr oder weniger concav ausgeschnittenen Rand versehen. Es hat sich so gewissermassen die infantile Form der Klappe erhalten.

Wird so bei dem typischen Entwicklungsgang des Blinddarmes der erste Anstoss zur Bildung der Valvula coli durch die frühzeitige Abknickung desselben gegen das Colon gegeben und durch diese auch die Ausbildung der Klappe wesentlich beeinflusst, so könnte man zu dem Schlusse kommen, dass in jenen Fällen, in welchen diese Abknickung nur in sehr geringem Grade erfolgt, die Bildung der Valvula coli unterbleiben müsste. In der That aber kommt nichtsdestoweniger eine Klappe zu Stande, jedoch wirkt die Abweichung in ihrer Bildung auf ihre Formverhältnisse ganz wesentlich zurück. In solchen Fällen, welche ich mehrmals bei neugeborenen Kindern und älteren Embryonen zu beobachten Gelegenheit hatte, legte sich das Endstück des Ileum, indem es in aufsteigender Richtung an seine Mündungsstelle herantrat, eine verhältnissmässig grosse Strecke weit an die mediale Wand des Blinddarmes an und war mit dieser verwachsen. Dadurch entstand in ähnlicher Weise wie bei der Abknickung des Blinddarmes an der Mündung des Ileum eine vortretende Falte, welche die untere Klappenlippe darstellte. Die obere Klappenlippe entstand in diesen Fällen ausschliesslich durch die Überlagerung der oberen Seite des Dünndarmendstückes seitens des sich ausdehnenden und etwas einwärts geneigten Anfangstheiles des Colon. In einem solchen Fall, bei einem reifen neugeborenen Kind, besass die Klappe die gewöhnliche Form, beide Lippen waren aber auffallend

kurz. In einem anderen Fall, bei einem 8 Monate alten Foetus, zeigte die Klappe eine ganz regelwidrige Gestalt, beide Lippen waren sehr kurz und gingen bogenförmig in einander über, so dass die Öffnung der Klappe nahezu kreisförmig war; die Frena fehlten gänzlich (Fig. 20). Eine solche Klappe kann nicht schlussfähig sein.

Ähnliche Umstände dürften auch für die verschiedene Ausbildung und Formentwicklung der Valvula coli bei Säugethieren massgebend sein. So z. B. findet sich beim Hund, wo das Ende des Dünndarmes nahezu in gleicher Richtung mit dem Anfangsstück des Colon eingestellt ist und mit dem Anfangsstück des Blinddarmes einen sehr spitzen Winkel bildet, an diesem letzteren eine kurze halbmondförmige Falte, welche der unteren Klappenlippe des Menschen entspricht. Eine obere Klappenlippe ist nicht vorhanden. Ein ganz ähnliches Verhalten habe ich bei einigen Pflanzenfressern gesehen. Bei der Katze hingegen, wo das Dünndarmende annähernd senkrecht an die Wand des Dickdarmes herantritt, ist keine eigentliche Klappe, sondern nur ein leicht vortretender Ringwulst der Schleimhaut zu sehen. Bei einigen Affen (Pavian, Cercocebus), welche einen kurzen, ziemlich weiten, gegen das Colon abgeknickten Blinddarm besitzen, habe ich eine wohl ausgebildete Valvula coli mit stark vorragenden Frena gefunden, jedoch war die untere Lippe verhältnissmässig sehr kurz und mit einem tief ausgeschnittenen freien Rand versehen; die Klappenöffnung war weit und rundlich.

Ich zweifle nicht, dass die Formverschiedenheiten der Valvula coli beim erwachsenen Menschen, welche sich insbesondere auf Gestalt, Grösse und Richtung der unteren Lippe beziehen und sich in nicht unerheblicher Breite bewegen, auf den wiederholt betonten kleinen Abweichungen in dem Entwicklungsgang des Blinddarmes beruhen; sie müssen, wie mir scheint, bei Beurtheilung der Schlussfähigkeit der Klappe mehr als bis jetzt geschehen ist, in Betracht gezogen worden. Die Thatsache, dass sich die Valvula coli bei dem neugeborenen Kind in der grossen Mehrzahl der Fälle als insufficient erweist, ist jedenfalls auf die noch unvollständige Ausbildung, d. i. auf die relative Kürze und die halbkreisförmige Begrenzung der unteren Lippe zurückzuführen.

Dass die Klappe auch am Erwachsenen bei contrahirtem Blinddarm andere Formverhältnisse zeigt als bei ausgedehntem Blinddarm, und zwar ganz analog, wie dies oben für das neugeborene Kind geschildert worden ist, bedarf keiner weiteren Auseinandersetzung.

Der feinere Bau der Valvula coli trägt das deutliche Gepräge ihrer Entwicklung. Die Vorkommnisse an der Schleimhaut habe ich nicht nöthig zu berühren, da sie durch C. v. Langer[1] ausführlich behandelt worden sind. Hingegen habe ich hinsichtlich der Muskelschichten Einiges zu bemerken. Die seit Huschke[2] und Luschka[3] allgemein eingebürgerte Lehre, dass von der Muskelhaut des Darmes nur die Kreisfaserschichte in die Klappenlippen eindringe, die Längsfaserschichte aber zur Gänze oberflächlich von dem Ileum auf das Colon übergehe, habe ich nicht als zutreffend gefunden.

Hat man von der in Pikrinsäure und Alkohol erhärteten Klappe eines erwachsenen Menschen senkrechte Durchschnitte in der Richtung des Dünndarmeintrittes angefertigt, so ergibt die mikroskopische Untersuchung derselben, dass die Bündel der Kreisfaserschichte, welche vom Dickdarm und vom Ileum aus in eine jede Klappenlippe eintreten, innerhalb dieser zu zwei scharf gesonderten Reihen geordnet sind, zwischen welchen eine Schichte von längsgetroffenen Muskelfaserbündeln eingeschaltet ist (Fig. 22 zeigt dieses Verhältniss bei schwacher Vergrösserung). In der Nähe des Lippenrandes, wo die beiden Reihen der Kreisfaserbündel in einander übergehen, verschwindet die Längsfaserschichte. An Durchschnitten, welche senkrecht zur Richtung des Dünndarmeintrittes, d. i. parallel dem freien Rande der Klappenlippen geführt worden sind, kann die Richtigkeit dieser Thatsache erprobt werden. Verfolgt man an den senkrecht zum Lippenrand geführten Durchschnitten die Längsfaserschichte bis an die Darmwand, so sieht man

[1] C. v. Langer, Über das Verhalten der Darmschleimhaut an der Ilio-coecal-Klappe nebst Bemerkungen über ihre Entwicklung. Denkschr. d. kais. Akad. d. Wiss., mathem.-naturw. Classe, LIV. Bd. (1887), S. 51.

[2] E. Huschke, l. c. S. 101.

[3] Luschka, l. c. S. 208; auch Anatomie des menschlichen Bauches, 1862, S. 203.

dass sich ein Theil ihrer Muskelbündel der Längsfaserschichte des Dickdarmes, ein anderer Theil der Längsfaserschichte des Ileum anschliesst. In dem Winkel, den die auseinanderweichenden Wände des Dünn- und Dickdarmes mit einander bilden, befinden sich überdies mehrere in verschiedenen Richtungen getroffene Muskelfaserbündel. An manchen dieser Durchschnitte sieht man auch längsgetroffene Muskelbündel, diesen Winkel durchsetzend, aus der Längsfaserschichte des Dünndarmes direct in die des Dickdarmes eingehen. An beiden Klappenlippen sind die Verhältnisse im Wesentlichen dieselben.

Es kann also kein Zweifel darüber bestehen, dass sowohl von dem Ileum, wie von dem Dickdarm aus ein gewisser Theil der Längsmuskelfasern in die Klappenlippen übergeht, um in denselben zwischen den beiden Lagen der Kreisfaserschichte bis nahe an den Lippenrand zu verlaufen. Eine ganz kurze Strecke weit kann man die von dem Dick- und Dünndarm abkommenden Längsmuskelbündel als zwei gesonderte Schichten in der Klappenlippe erkennen, dann aber vereinigen sich beide zu einer einzigen Schichte. Sowohl die Längsfaserschichte, als jede der beiden Lagen der Kreisfaserschichte ist von geringerer Mächtigkeit als die entsprechenden Schichten der angrenzenden Dünn- und Dickdarmwand.

Das submucöse Bindegewebe ist im Allgemeinen auf der Dickdarmseite der Klappenlippen viel lockerer gefügt als an der Seite des Dünndarmes. An dem Lippenrande aber strahlen von den vereinigten Muskelschichten derbe bindegewebige Faserstränge durch das submucöse Bindegewebe bis an die Tunica propria der Schleimhaut aus, eine sehr feste Verbindung beider herstellend.

Es liegt auf der Hand, dass die geschilderte Anordnung der Musculatur der Valvula coli in der Art der Entstehung dieser letzteren begründet ist. In der Zeit, um welche im Embryo die Abknickung des Blinddarmes gegen das Colon eintritt und infolge dessen die Überlagerung des Dünndarmendes durch die Wand des Dickdarmes von oben und von unter her erfolgt (ehestens in der 8. Woche), sind die beiden Schichten der Muskelhaut des Darmes bereits gebildet, und es ist daher

von vorneherein die Bedingung gegeben, dass die Längsfaserschichten mit den Kreisfaserschichten in die Dupplicatur der Darmwand eingehen, und zwar derart, dass die ersteren durch eine dem Peritonealüberzug entstammende Schichte von Bindegewebe von einander getrennt sind. Dies ist in der That durch die mikroskopische Untersuchung erweislich, schwieriger allerdings an ganz jungen Embryonen, weil an diesen die Längsfaserschichte äusserst dünn ist, ganz leicht und deutlich aber in der 2. Hälfte des Embryonallebens, weil inzwischen die Ausbildung beider Muskelschichten sehr beträchtliche Fortschritte gemacht hat (Fig. 23). In den Figuren 16, 17 und 18 kommen diese Verhältnisse desshalb nicht gut zum Ausdruck, weil sie bei ganz schwacher Vergrösserung aufgenommen worden sind.

An Embryonen aus der ersten Hälfte der Embryonalperiode habe ich den directen Übergang von Längsmuskelbündeln von dem Dünndarm in die äussere Wandschichte des Dickdarmes nicht nachweisen können; bei älteren Embryonen von dem 6. Monate an kann man aber an zahlreichen Schnitten (nicht an allen), die man an der betreffenden Stelle in der Richtung des Dünndarmeintrittes geführt hat, solche Muskelfaserbündel erkennen. Sie sind um so reichlicher, je älter der Embryo. Bei annähernd geburtsreifen Früchten erscheint der Winkel, den die Aussenwände des Dünn- und Dickdarmes einschliessen, an manchen Präparaten von einem lichten Strickwerk glatter Muskelfasern durchsetzt, welche sich von der verhältnissmässig dicken Längsfaserschichte des Dünndarmes abheben, kleinere Gefäss- und Nervenzweige zwischen sich fassen und sich theilweise direct an die Längsfaserschichte des Dickdarmes anschliessen. Diese Durchflechtung der offenbar erst später entstandenen Muskelbündel geht so weit, dass, wie am Erwachsenen bei directer Präparation schon mit freiem Auge bemerkt werden kann, zahlreiche Muskelbündel aus der Längsfaserschichte des Ileum in die Querfaserschichte des Blinddarmes einstrahlen. Es sind dies ohne Zweifel Muskelfasern, welche sich erst nach erfolgter Bildung der Valvula coli entwickelt haben und daher nicht mehr in diese eingehen. Sie überlagern sogar jene grösseren Venen- und Arterienzweige, welche ober dem Dünndarmende aus dem Gekröse an den

Blinddarm treten, sich um die ventrale und dorsale Seite des Dünndarmendes herumschlingen und zum grösseren Theil weiterhin in der Grenzfurche verlaufen. In diese Kategorie erst später entstandener Muskelfaserbündel gehören u. A. auch jene, welche als theilweise Fortsetzung der Taenia mesenterica an der dorsalen Seite des Dünndarmendes vorbei, in der Gestalt der oben erwähnten Habenula die Grenzfurche und die in dieser verlaufenden Gefässzweige überbrücken, um als Längsfaserbündel des Blinddarmes weiter zu verlaufen. Demgemäss sind sie erst bei älteren Embryonen nachweisbar. Überhaupt ist die starke Anhäufung von Längsmuskelfasern im Bereiche der Taeniae eine Erscheinung späteren Datums. Damit hängt es zusammen, dass auch ein gewisser Antheil der Taenia posterior das Endstück der Grenzfurche sammt den darin befindlichen Gefässen in ähnlicher Weise überbrückt, wie es durch die Habenula geschieht.

---

## Erklärung der Abbildungen.

Alle Figuren beziehen sich auf den Blinddarm des Menschen und sind nach vorliegenden Präparaten naturgetreu gezeichnet worden. Die Präparate zu Fig. 1—7 waren in Müller'scher Flüssigkeit erhärtet und in Alkohol conservirt. Die Präparate zu Fig. 8—13 und zu 19—21 waren mit concentrirter wässeriger Lösung von Pikrinsäure behandelt, von dem umgebenden Bindegewebe und soweit thunlich von dem Bauchfellüberzug befreit und in verdünntem Alkohol aufbewahrt worden. Die Figuren 16, 17, 18 und 23 sind nach Durchschnitten von in Müller'scher Flüssigkeit und Alkohol gehärteten Objecten, welche mit Hämatoxylin und Eosin gefärbt und in Damarlack eingeschlossen worden waren, gezeichnet. Die Vergrösserung ist bei den einzelnen Figuren angesetzt.

Öfters wiederkehrende Bezeichnungen:

C. Caecum,
Co. Colon (ascendens),
Gr. Grenzfurche,
H. Habenula caeci,
I. Ileum,
o. L. Obere Lippe der Valvula coli,
u. L. Untere Lippe der Valvula coli,
Pr. Processus vermiformis,
T. l. Taenia lateralis,
T. m. Taenia mesenterica,
T. p. Taenia posterior.

**Fig. 1.** Ein Stück der Nabelschleife des Darmes von einem Embryo aus der 6. Woche. S. Scheitel, a. absteigender Schenkel, r. rücklaufender Schenkel der Darmschleife, D. Darmanhang, als die gemeinschaftliche Anlage des Blinddarmes und des wurmförmigen Fortsatzes.

**Fig. 2.** Blinddarm und wurmförmiger Fortsatz mit den angrenzenden Theilen des Ileum und des Colon, von einem Embryo aus der 7. Woche.

**Fig. 3.** Dasselbe von einem Embryo aus der 8. Woche.

**Fig. 4.** Dasselbe von einem Embryo aus der 9. Woche (5 *cm* Körperlänge).

**Fig. 5.** Dasselbe von einem Embryo aus der 9. Woche (5·5 *cm* Körperlänge); *a* in der Ansicht von der medialen, *b* in der Ansicht von der lateralen Seite.

**Fig. 6.** Dasselbe von einem Embryo aus der 10. Woche (6·4 *cm* Körperlänge); *a* in der Ansicht von der dorsalen, *b* in der Ansicht von der ventralen Seite.

**Fig. 7.** Dasselbe von einem Embryo aus der 11. Woche (6·8 *cm* Körperlänge); *a* in der Ansicht von der dorsalen, *b* in der Ansicht von der ventralen Seite.

**Fig. 8.** Dasselbe von einem Embryo aus dem 8. Monat (37 *cm* Körperlänge), in der Ansicht von der dorsalen Seite. Blinddarm und Colon ascendens mässig ausgedehnt.

**Fig. 9.** Dasselbe von einem 1 Tag alten, gut entwickelten Mädchen (51·3 *cm* Körperlänge). Blinddarm und Colon ascendens mässig ausgedehnt.

Fig. 10. Contrahirter Blinddarm eines 9 Monate alten Knaben.

Fig. 11. Contrahirter Blinddarm eines 2 Jahre alten Knaben.

Fig. 12. Contrahirter Blinddarm eines 3 Jahre alten Mädchens, bei ausgedehntem Colon ascendens.

Fig. 13. Contrahirter Blinddarm eines 42 Jahre alten Mannes. Das Colon ascendens war leicht ausgedehnt. Die Längsmuskelschichte war allenthalben freigelegt worden.

Fig. 14. Contrahirter Blinddarm eines 13 Jahre alten Knaben, bei vollständig contrahirtem Colon ascendens. In frischem Zustand präparirt und abgebildet.

Fig. 15. Derselbe Blinddarm, nachdem er von dem Ileum aus durch Injection einer wässerigen Lösung von Pikrinsäure unter einem Druck von 25 *mm* Quecksilber (mittelst des Hering'schen Injectionsapparates) ausgedehnt worden war.

Fig. 16. Längsdurchschnitt durch den in Fig. 7 abgebildeten Blinddarm eines Embryo aus der 11. Woche in der Richtung des Dünndarmeintrittes, zur Demonstration der Entwicklung der Valvula coli.

Fig. 17. Dasselbe von einem Embryo aus dem Ende des 4. Monates (12·4 *cm* Körperlänge).

Fig. 18. Dasselbe von einem Embryo aus dem Ende des 5. Monates (20 *cm* Körperlänge).

Fig. 19. Die Valvula coli eines Embryo aus dem 8. Monat (37·2 *cm* Körperlänge), durch Abtragung der ventralen Darmwand dargestellt. Colon

ascendens und Ileum sind ganz contrahirt, der Blinddarm enthielt eine geringe Menge von Meconium.

Fig. 20. Aussergewöhnliche Form der Valvula coli bei sehr geringer Abknickung des mässig ausgedehnten Blinddarmes gegen das Colon ascendens. Von einem Embryo aus dem 8. Monat (39 *cm* Körperlänge).

Fig. 21. Infantile Form der Valvula coli, durch Abtragung der lateralen Wand des Blinddarmes dargestellt. Der Blinddarm war ziemlich stark ausgedehnt. Von einem $2^1/_2$ Monate alten Mädchen (56·4 *cm* Körperlänge).

Fig. 22. Durchschnitt durch die obere Lippe der Valvula coli eines 22 Jahre alten Mannes, in der Richtung des Dünndarmeintrittes geführt und mit Hilfe der Lupe gezeichnet. M. Einfache Längs- und doppelte Querfaserschichte der Muskulatur. B. Muskelfaserbündel, welches aus der Längsfaserschichte des Ileum abzweigt und direct in die Längsfaserschichte des Colon übergeht.

Fig. 23. Muskelschichten der oberen Lippe der Valvula coli, aus einem in der Richtung des Dünndarmeintrittes geführten Durchschnitte. Von einem Embryo aus dem 9. Monat (46 *cm* Körperlänge). M. c. Querfaserschichte des Dickdarmes, M. i. Querfaserschichte des Ileum, L. c. Längsfaserschichte des Dickdarmes, L. i. Längsfaserschichte des Ileum. Mit Reichert's Obj. 6 und Ocul. 1 gezeichnet.

---

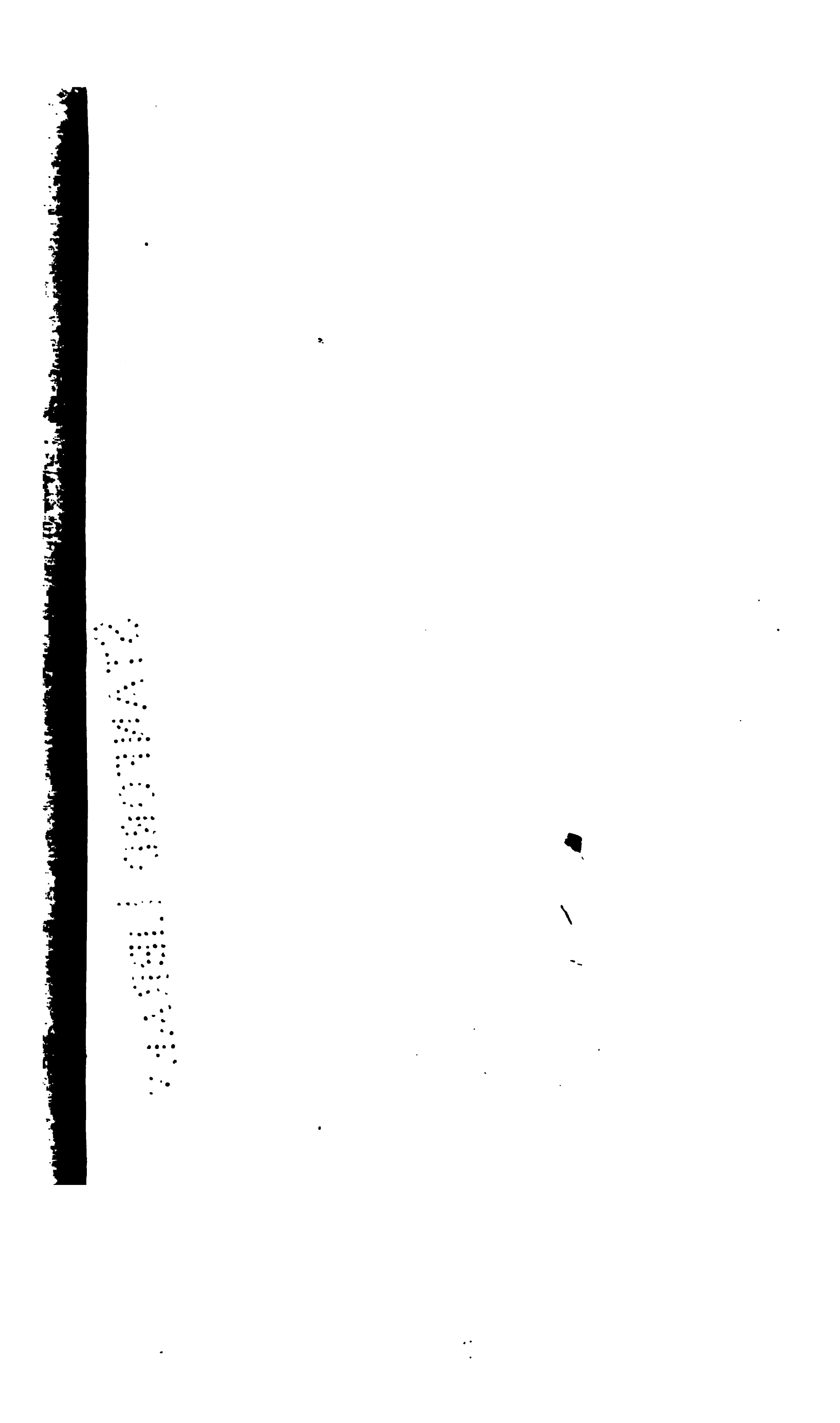


Fig. 14.

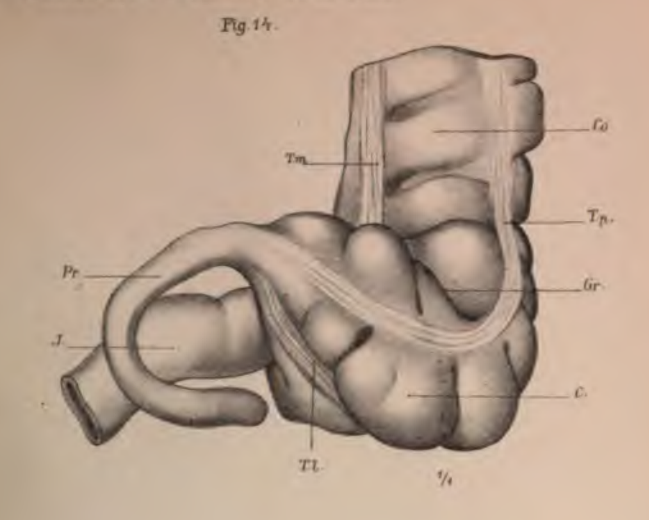
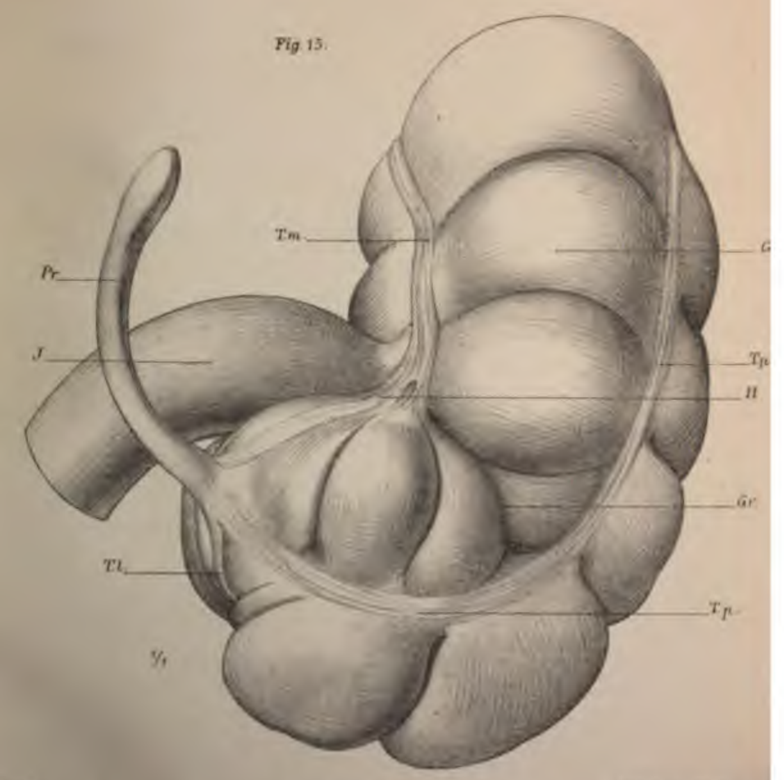
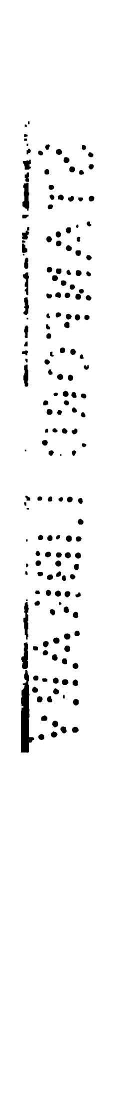
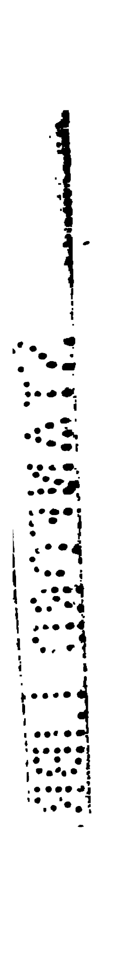



Fig. 15.




Fritz Meixner del. Lith.Anst.v.Th.Bannw





## X. SITZUNG VOM 12. APRIL 1894.

Der Secretär legt das erschienene Heft VIII—X (October bis December 1893) des 102. Bandes, Abtheilung III der Sitzungsberichte vor, womit nun der Druck dieses Bandes in allen drei Abtheilungen vollendet ist.

Das Präsidium der Mathematischen Gesellschaft an der kaiserl. Universität in Moskau spricht den Dank aus für die Begrüssung dieser Gesellschaft zu ihrer 25jährigen Gründungsfeier.

Das c. M. Herr Director Th. Fuchs in Wien übersendet eine Abhandlung: »Über eine fossile *Halimeda* aus dem eocänen Sandsteine von Greifenstein«.

Herr Prof. Dr. L. Weinek, Director der k. k. Sternwarte in Prag, übermittelt weitere Fortsetzungen seiner neuesten Mondarbeiten.

Das w. M. Prof. Sigm. Exner legt eine Abhandlung von Herrn A. Kiesel in Wiesbaden vor, betitelt: »Untersuchungen zur Physiologie des facettirten Auges«.



Fig. 14.

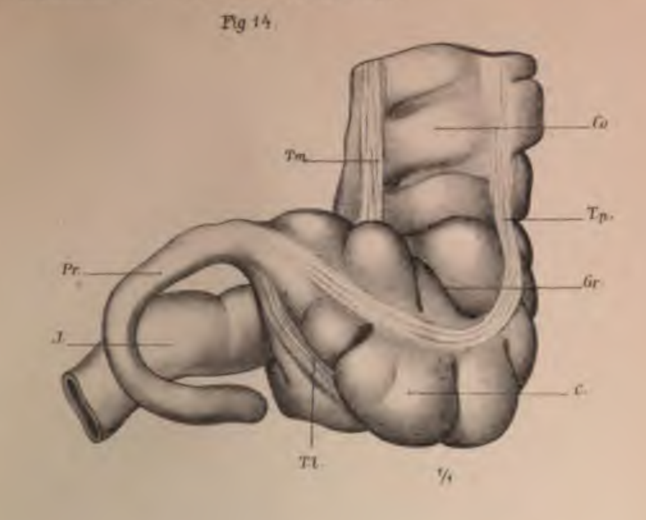
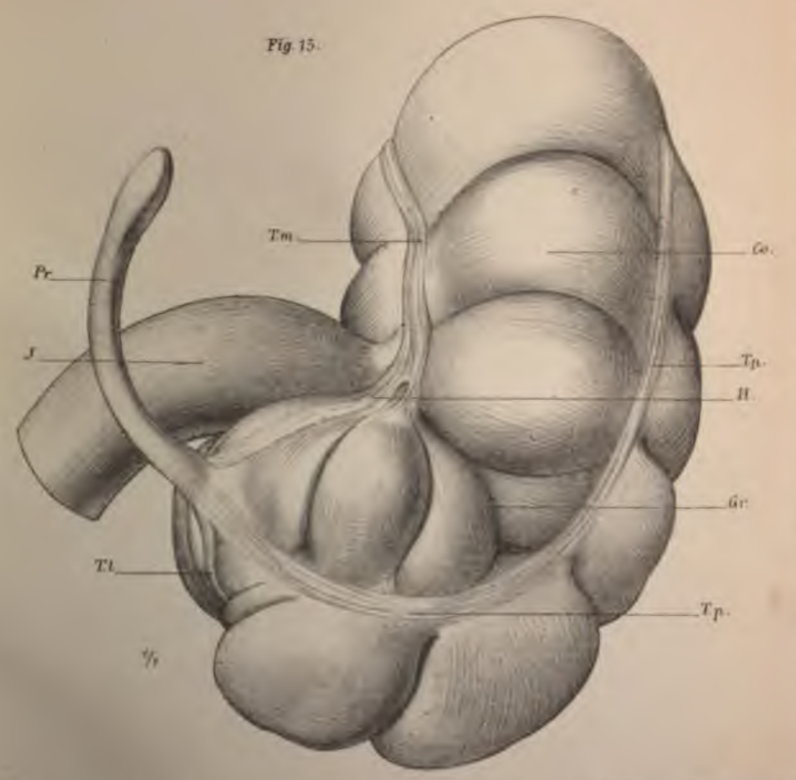
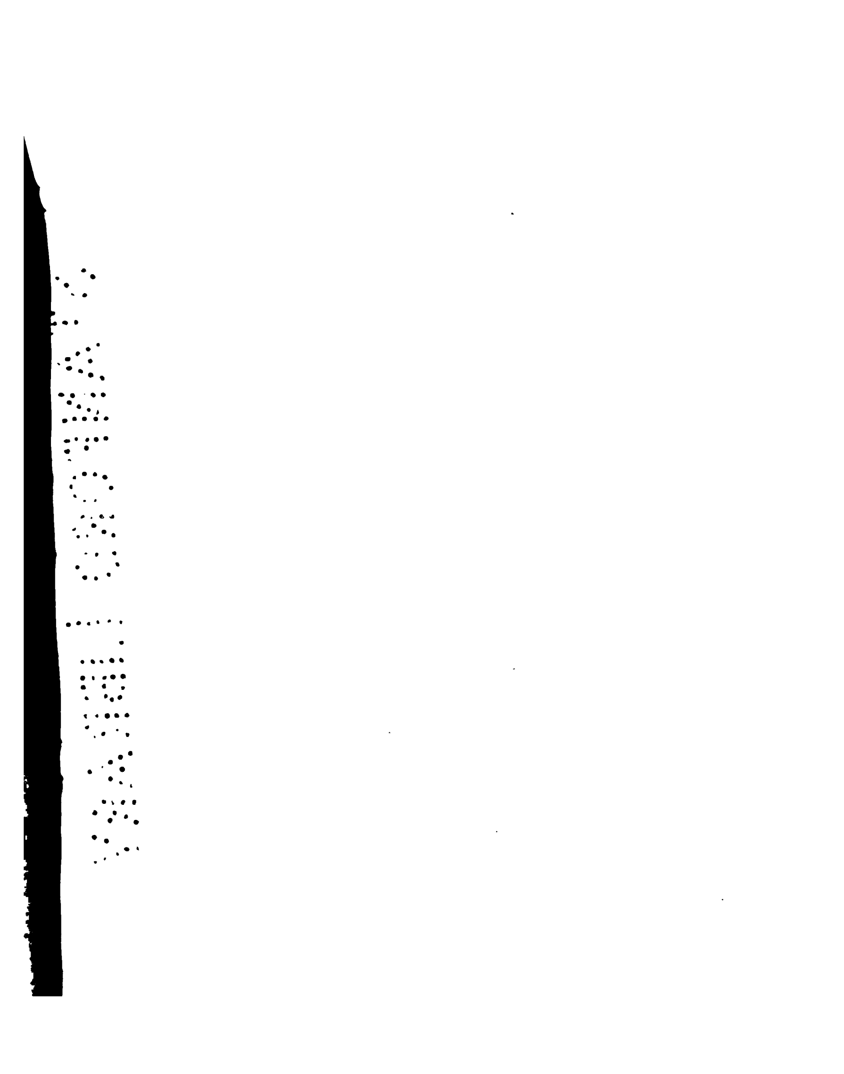



Fig. 15.




Fritz Meixner del. Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wi



## X. SITZUNG VOM 12. APRIL 1894.

---

Der Secretär legt das erschienene Heft VIII—X (October bis December 1893) des 102. Bandes, Abtheilung III der Sitzungsberichte vor, womit nun der Druck dieses Bandes in allen drei Abtheilungen vollendet ist.

Das Präsidium der Mathematischen Gesellschaft an der kaiserl. Universität in Moskau spricht den Dank aus für die Begrüssung dieser Gesellschaft zu ihrer 25jährigen Gründungsfeier.

Das c. M. Herr Director Th. Fuchs in Wien übersendet eine Abhandlung: »Über eine fossile *Halimeda* aus dem eocänen Sandsteine von Greifenstein«.

Herr Prof. Dr. L. Weinek, Director der k. k. Sternwarte in Prag, übermittelt weitere Fortsetzungen seiner neuesten Mondarbeiten.

Das w. M. Prof. Sigm. Exner legt eine Abhandlung von Herrn A. Kiesel in Wiesbaden vor, betitelt: »Untersuchungen zur Physiologie des facettirten Auges«.

---

## XI. SITZUNG VOM 19. APRIL 1894.

Herr Prof. Dr. Filippo Zamboni, Privatdocent an der k. k. technischen Hochschule in Wien, übersendet ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität mit der Bezeichnung »Sterne«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. C. Toldt überreicht eine im anatomischen Institute der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeit von Otto v. Aufschnaiter, betitelt: »Die Muskelhaut des menschlichen Magens«.

Das w. M. Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit von Dr. Konrad Natterer: »Chemische Untersuchungen im östlichen Mittelmeer« (IV. Abhandlung) als ein Ergebniss der IV., während des Sommers 1893 im ägäischen Meer stattgefundenen Tiefsee-Expedition S. M. Schiffes »Pola« (Schlussbericht).

Ferner überreicht Herr Hofrath Lieben drei weitere Arbeiten aus seinem Laboratorium, und zwar:

1. »Über die Oxydation normaler fetter Säuren«, von Robert Margulies.
2. »Über eine Synthese von Chinolin«, von Dr. Victor Kulisch.
3. »Über elektrolytische Bestimmung der Halogene«, von Dr. G. Vortmann.

# Die Muskelhaut des menschlichen Magens

von

**Otto v. Aufschnaiter.**

Aus dem anatomischen Institute des Herrn Prof. Toldt.

(Mit 2 Tafeln.)

Überblickt man die Literatur über diesen Gegenstand, so findet man, dass schon die älteren Anatomen sich mit ihm eingehend beschäftigt haben. Schon im Jahre 1605 war es Bauhin, welcher an der Muskelhaut verschiedene Richtungen unterschied und dabei circuläre und schiefe Fasern beschrieb, ohne sie jedoch in Schichten von einander zu trennen. Der erste, der eine detaillirtere Beschreibung gibt, ist Helvetius (Mémoire 1719 à l'Académie des sciences),[1] der eine äussere Längsschichte als ein Band an beiden Flächen des Magens, eine Muskelschichte, die die Cardia links umschlingt, und eine Ringschichte erkennt, also die drei Schichten, jedoch nicht in der richtigen Aufeinanderfolge. Eine gute Beschreibung gibt später Bertin 1761 und nach ihm Haller, Sabatier, Meckel u. A. Auch Morgagni und Willis, als zu den ältesten Anatomen gehörig, die sich mit der Magenmuskulatur beschäftigt, möchte ich nicht unerwähnt lassen. Unter den neueren Anatomen sind es vorzüglich Sappey, Cruveilhier und Luschka, die diesem Capitel ausführlichere Besprechung widmen; unter allen diesen Bearbeitungen habe ich diejenige im Lehrbuche Luschka's als die ausführlichste und der Wirklichkeit am meisten nahe kommende gefunden. Erwähnen möchte ich

[1] Nach Sappey.

ihrer Ausführlichkeit wegen, aber auch wegen ihrer entschiedenen Unrichtigkeit die Beschreibung der Magenmuskulatur im Lehrbuch von Hoffmann und Rauber.

Da die Angaben aller dieser Autoren theilweise unvollständig sind, theilweise unter einander und den wirklichen Verhältnissen widersprechen, so soll diese Arbeit eine kurze Darstellung der Verhältnisse der Magenmuskulatur geben und soll vor Allem zeigen, inwieweit die verschiedenen Schichten den Magen bekleiden, inwieferne sie eine Längs- und eine Ringmuskulatur an ihm darstellen und wie vielfach sich die Schichten untereinander verflechten. In allen Beschreibungen wurden die einzelnen Schichten bis auf die dritte als vollkommen den ganzen Magen bekleidende bezeichnet, und es soll daher Hauptaufgabe dieser Arbeit sein, darüber Genaueres mitzutheilen; endlich wurde auch auf die Frage der Existenz eines Oesophagusschnürers und eines Dilatator pylori in Kürze eingegangen, sowie auch auf die Structur der Muskelbündel selbst, soweit es mir möglich war, diesen Fragen gerecht zu werden.

Die Muskelhaut des Magens ist eine directe Fortsetzung der Muskelschichte des Oesophagus und geht ebenso direct in die des Duodenum über. Sie ist durchweg, wie bekannt, von glatten Muskelzellen gebildet, welche in Bündeln beisammen liegend, den Magen als Längs- und Ringfasern umkleiden. Jedes Muskelbündel besteht aus dicht neben einander gelagerten Muskelzellen. Die glatten Muskelzellen des menschlichen Magens sind von einer ganz beträchtlichen Länge (im Durchschnitte $^1/_3$ *mm* lang), an beiden Enden in eine feine Spitze auslaufend, an denen ich eine Theilung niemals beobachten konnte. Behandelt man ein möglichst frisches Muskelbündel[1] durch einige Stunden mit 35°/₀ Kalilauge, so zerstört dieselbe den grössten Theil der Muskelzellen, bewirkt aber ein starkes Hervortreten und Quellen der elastischen Fasern, so dass man an Stelle des Muskelbündels ein dichtes Flechtwerk elastischer Fasern sieht, die in verschiedener Stärke, sich viel-

[1] Ich hatte zur Untersuchung einen menschlichen Magen drei Stunden post mortem.

fach verzweigend, anastomosirend und sich wiederum theilend im Allgemeinen in der Richtung des Bündels ziehen. Am Rande der Bündel sieht man isolirte Muskelzellen, jedoch grösstentheils verletzt, ihre Spitzen abgebrochen, meist nur den Theil der Zelle erhalten, in welchem der Kern liegt; die im Muskelbündel selbst noch liegenden Zellen sind von dem Geflechte der elastischen Fasern wohl ganz verdeckt. Vollkommen isolirt erhält man die Muskelzellen, wenn man 20% Salpetersäure durch längere Zeit (zwei bis drei Tage) darauf einwirken lässt. Diese zerstört den grössten Theil der elastischen Fasern, und man sieht daher das Muskelbündel aus einer Menge ganz dicht aneinander gelagerter Zellen bestehen, welche an genügend isolirten Stellen vollkommen auseinanderfallen.

Hat man nach der Isolation mit Salpetersäure gut mit Wasser ausgewaschen und betrachtet eine Stelle, wo die Isolation noch nicht vollzogen und einige Muskelzellen dicht neben einander liegen, lässt hierauf Kalilauge von 35% (auch von 5%) zufliessen, so sieht man sehr schön und deutlich, wie die Muskelzellen dabei aufquellen, sich vergrössern, aus ihrer Umrahmung herausfallen und sich auflösen, während als Umrahmung elastische Fasern zum Vorschein kommen, die in derselben Richtung wie die Muskelzellen ziehen. Demjenigen, der diesen Vorgang, welcher stets mit grosser Exactheit auftritt, des Öfteren zu beobachten Gelegenheit hat, unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass die Muskelbündel des menschlichen Magens aus einem längsmaschigen Geflechte elastischer Fasern bestehen, in dessen dicht neben einander liegenden Lücken die Muskelzellen (vielleicht mit einer Kittsubstanz verbunden) liegen. Diese Muskelbündel sollen nun nach der Annahme der Autoren (Luschka) in elastische Sehnen übergehen; das ist allerdings im Grossen und Ganzen nicht unrichtig, richtig aber nur insoferne, als dort wo Muskelbündel in das umgebende Bindegewebe übergehen, sie die contractilen Zellen verlieren und die elastischen Fasern in das Bindegewebe radienförmig ausstrahlend übergehen. Man kann daher von Sehnen eigentlich nicht sprechen; anders ist dies am M. suspensorius Duodeni, wo die Muskelbündel aus dem Bindegewebe der Art. mesenteries superior stammen. Dort finden sich eine Reihe gleich-

mässig parallel verlaufender elastischer Fasern, zwischen denen plötzlich in scharfer Grenze Muskelzellen auftreten. Auch dort habe ich obige Untersuchungen angestellt und bin zu dem Schlusse gekommen, dass die Muskelzellen frei endigen und sich die elastischen Fasern etwas zusammendrängen, um so die Sehne zu bilden.

Die einzelnen Muskelbündel sind von ganz verschiedener Stärke und sind von einer bindegewebigen Hülle umgeben, was sie jedoch nicht hindert, vielfach unter einander zu anastomosiren und sich zu verflechten, wobei sie jedoch im Ganzen immer eine bestimmte, vorwiegende Richtung beibehalten. Sie sind je nach dem Contractionszustande des ganzen Magens stärker vorspringend oder nicht; besonders die Ringbündel springen contrahirt förmlich gewulstet vor, während sie bei dilatirtem Magen flach, platt und breit sind. Die Fasern der ersten Schichte sind an manchen Stellen, besonders aber am Fundus, so schwach, dass man sie genauer überhaupt nur bei contrahirtem Magen verfolgen kann. Im Allgemeinen ist aber die Beschreibung der Muskelschichten in dieser Arbeit zu beziehen auf einen mässig dilatirten Magen.

Interessant ist ferner, wie die Bündel im Dilatationszustande des Magens auseinanderweichen, während sie im Contractionszustande viel enger beisammen liegen. So sind die Muskelstreifen der ersten Schichte an der kleinen und grossen Curvatur, besonders an ersterer viel breiter bei dilatirtem Magen als bei contrahirtem; ferner ist die Ringschichte bei contrahirtem Magen continuirlich, während bei dilatirtem ihre Ringe auseinanderweichen und infolge ihrer vielfachen Anastomosen und Verbindungen unter einander förmlich ein Gitterwerk darstellen; endlich ist auch der Abstand der Längsbündel der dritten Schichte an der kleinen Curvatur, wo zwischen ihnen die Ringschichte der Schleimhaut anliegt, bei dilatirtem Magen grösser und kann hier der Unterschied sogar bis $1^1/_2$ *cm* betragen.

Diese Muskelbündel setzen nun in ihrer Gesammtheit die Muskelhaut des menschlichen Magens zusammen, die an verschiedenen Stellen die verschiedensten Dickenverhältnisse zeigt. Sappey gibt an, dass die Dicke der Muskulatur in der Nähe des Pylorus 3—4 *mm*, an der kleinen Curvatur $1^1/_2$ *mm*, an

beiden Flächen und der grossen Curvatur 1 *mm*, am Fundus dagegen weniger als den vierten Theil eines Millimeters betrage. Natürlich sind diese Masse individuell sowohl, als besonders nach dem jeweiligen Contractionszustande sehr verschieden. Nach meinen Messungen stimmen die Angaben Sappey's im Allgemeinen nur für einen stark dilatirten Magen. Für einen in mässiger Contraction befindlichen müssen die Zahlen etwas höher genommen werden (also entsprechend 4—5, 1·8, 1·4, 0·25).

Die Muskelbündel bilden nun am menschlichen Magen wie am übrigen Darmtract eine Längs- und eine Ringschichte. Jedoch ist infolge der eigenthümlichen Differenzirung des Magens aus dem ursprünglich einfachen Nahrungsschlauche auch eine eigenthümliche Anordnung der Muskulatur eingetreten, der zufolge der Längsschichte des Oesophagus und Duodenum nicht überall eine Längsschichte am Magen entspricht, und ebenso die Fortsetzung der Ringschichte des Oesophagus nicht allenthalben Ringschichte des Magens ist. Daraus ergibt sich auch die Nothwendigkeit, zuerst die Muskulatur nach ihrer Schichtung zu betrachten und dann erst die Beziehungen derselben als Längs- und Ringfasern eingehender zu behandeln. So einfach, wie Sappey sich das Abweichen der Magenmuskulatur in ihrem Verhalten vom übrigen Darm zurechtlegt, besonders aber den Zuwachs der dritten Schichte, dürften die Verhältnisse doch wohl nicht liegen; ich glaube, dass nur die Entwicklungsgeschichte darüber bestimmten Aufschluss geben können wird.

Wie bekannt, besteht die Muskulatur des menschlichen Magens aus drei Schichten: die erste, äussere oder Längsfaserschichte leitet sich direct aus der Längsfaserschichte des Oesophagus und des Duodenum ab. Die zweite, mittlere oder Ringfaserschichte und die dritte innerste oder schiefe Schichte sind dagegen die directe Fortsetzung der Ringschichte des Oesophagus, und es treten besonders diese beiden Schichten, was der gemeinsamen Abkunft nach als naheliegend erscheint, in vielfache Beziehungen zu einander.

Die erste, äussere, oberflächliche oder Längsfaserschichte (Fig. 1). Die die Speiseröhre bekleidenden Längsbündel, welche an der Aussenfläche der Cardia noch

eine zusammenhängende Schichte bilden, strahlen gegen den Magen zu nach allen Richtungen auseinander, ohne jedoch überall die gleiche Mächtigkeit zu bewahren. Am kräftigsten sind die Bündel an der kleinen Curvatur ausgebildet. Längs derselben zieht die von der rechten Seite des Oesophagus stammende Längsmuskulatur, einen kräftigen, circa 4 *cm* breiten Streifen bildend, herab, der von den Franzosen als Schweizer-Cravatte bezeichnet wurde (Haller). Dazu treten aus dem umgebenden Bindegewebe mikroskopisch kleine Muskelbündel, sich mit dieser Schichte vereinigend.

Manchmal findet sich aber auch ein grösseres accessorisches Bündel; dieses kommt von der linken und hinteren Seite des Hiatus oesophageus des Zwerchfells, aus dem Centrum tendineum, dortselbst entspringend; es führt quergestreifte Muskelfasern, kommt nach vorne und rechts ziehend gegen die Mitte der kleinen Curvatur und tritt als Zuwachs zu den Bündeln des oben beschriebenen Streifens hinzu. Sowie es sich an die Muskelhaut anlegt, hören die quergestreiften Muskelfasern, conisch in stumpfe Spitzen auslaufend, auf, und zwischen den Ausläufen beginnen die Bündel der glatten Muskulatur; von dort ab lässt sich auch das Bündel von den umgebenden nicht mehr unterscheiden und verflicht sich mit ihnen. Von derartigen Muskelbündeln finden wir schon bei Haller Erwähnung, der sie zweimal gesehen zu haben scheint und der sich wiederum auf Winslow beruft. Cruveilhier (1877) macht ebenfalls die Angabe, ein solches Bündel gefunden zu haben, ebenso Sappey. Luschka gibt an, mehrmals vom linken Umfange des Oesophagus-Schlitzes Bündel abgehen und in die Längsschichte des Magens einstrahlen gesehen zu haben; über den Charakter der in ihm enthaltenen Muskelfasern darin hat sich bisher noch Niemand ausgesprochen. Ich halte dieses Bündel für einen ziemlich häufigen Befund.

Der Streifen von Längsbündeln an der kleinen Curvatur verbreitert sich allmälig bis etwa auf $5^1/_2$ *cm*, um von dort ab sich in zwei Theile zu theilen, so dass dadurch die Hauptbündel etwas von der Mitte abweichen und so, den Pylorus oben und auf beiden Seiten umgreifend, direct in die Längsmuskulatur des Duodenum übergehen. Dabei werden natür-

lich die Bündel in der Mitte der kleinen Curvatur infolge des Abweichens der Hauptbündel immer spärlicher, beginnen aber Handbreit (etwa 9 *cm*) entfernt vom Pylorus wieder dichter zu werden und zeigen am Pylorus selbst auch in der Mitte dieselbe Stärke wie die anderen Bündel; so kommt es, dass der Pylorus an seiner oberen Hälfte eine continuirliche Längsschichte aus mässig dicken Bündeln besitzt, die als die Fortsetzung der Längsbündel der kleinen Curvatur auf das Duodenum anzusehen sind. Das nun an der kleinen Curvatur nach links folgende Bündel, das scheinbar noch zu dem beschriebenen Streifen gehört, hört aber schon in der ersten Hälfte desselben sich auffasernd auf und bildet so den Übergang zu den folgenden Bündeln, welche nicht mehr die Längsrichtung an der kleinen Curvatur beibehalten, sondern allmälig mehr horizontal verlaufen und endlich nach aufwärts gegen den Fundus umbiegen. Dadurch wird zwischen dem letzten Bündel an der kleinen Curvatur und den ersten gegen den Fundus zu umbiegenden, welche zumeist aus einem starken Oesophagus-Bündel stammen, ein nach links zu offener Winkel gebildet, in dem die nächst tiefere Schichte zum Vorschein kommt. Diese von der Vorder- und Hinterfläche des Oesophagus auf den Magen ausstrahlenden Bündel sind viel schwächer als die andern und lassen sich auch nicht weit verfolgen, da sie sich theilweise in der nächsten Schichte verlieren (Fig. 4). Die nach der linken Seite hin nun folgenden Bündel biegen immer mehr nach aufwärts um, wobei sie den Fundus umgreifen; sie gehen dabei nicht mehr in die Ringschichte über und werden immer kräftiger und dichter, und die von der linken Seite des Oesophagus stammenden Bündel überziehen endlich als eine breite, dichte, aber feinfaserige Längsschichte die Kuppe des Fundus.

Der übrige Theil der ersten Schichte kann leichter vom Duodenum aus verfolgt werden, da er dort an der unteren Hälfte des Pylorus eine vom Duodenum auf den Magen continuirlich übergehende Schichte von mässig dicken Bündeln bildet, die ohne scharfe Grenze mit jenen, welche die obere Hälfte bekleiden, zusammenfliessen; es geht also die Längsmuskulatur des Duodenums über den Pylorus weg als Längsfaserschichte auf den Magen über; dabei liegen auf der Vorder- und Hinter-

fläche die Bündel besonders straff und dicht und sind hier fest mit dem Peritoneum verbunden, wodurch sie ein eigenthümliches bandartiges Ansehen erhalten und daher auch als Ligamenta lateralia pylori bezeichnet wurden.[1] Dieser regelmässige Übergang der Längsbündel des Duodenums findet nur statt bis Handbreit ober dem Pylorus, wo manchmal der pylorische Theil vom übrigen Magen durch eine Furche abgegrenzt wird; dort theilen sich die Längsfasern; die einen gehen nach aufwärts gegen die kleine Curvatur und sind bereits beschrieben die andern ziehen, eine breite, aber sehr schwache, aus äusserst feinen, sich vielfach verflechtenden kleinen Bündelchen bestehende Schichte bildend, längs der ganzen grossen Curvatur und der Vorder- und Hinterfläche gegen den Fundus hin, um sich dort mit den vom Oesophagus herabkommenden Längsfasern zu vereinigen; dabei grenzen sie sich etwa $5^1/_2$ *cm* entfernt von der kleinen Curvatur, in einer mit dieser parallel verlaufenden, mehr oder weniger scharfen Linie von den dort zum Vorschein kommenden Ringbündeln der zweiten Schichte ab. Die von der linken Seite des Oesophagus stammenden Längsbündel ziehen, wie schon beschrieben, in breiter feinfaseriger Schichte über die Kuppe des Fundus und vereinigen sich mit der ebenso breiten Längsfaserschichte an der grossen Curvatur auf beiden Flächen des Magens, so einen ununterbrochenen Streifen von Längsfasern vom Oesophagus bis zum Pylorus bildend. Dabei befindet sich am Fundus die untere Grenze dieses Streifens annähernd in einer Linie, welche vom Beginn der kleinen Curvatur horizontal nach links zieht, die daher den Fundustheil des Magens abkappt und die ich, da sie später noch öfter besprochen werden wird, einfach die Grenzlinie des Fundus nennen will, wenn diese auch in Wirklichkeit etwas höher liegt.

Wenn wir daher die erste Schichte überblicken, so finden wir, dass sich das Zustandekommen ihrer Verhältnisse vielleicht aus der an verschiedenen Stellen verschiedenen Erweiterung des Nahrungsschlauches erklären lässt; dort nämlich, wo

---

[1] Siehe darüber Huschke, Lehre von den Eingeweiden und Sinnesorganen, 1844.

der Magen seiner Gestalt nach annähernd dem übrigen Darmrohre entspricht, also am Pylorus-Theile, ist er durchwegs von Längsfasern bekleidet; nur am Körper und am Fundus finden sich andere Verhältnisse: kurz zusammengefasst verläuft die erste Schichte als schmaler Streifen längs der kleinen und als breiter, aber dabei schwacher an der grossen Curvatur; wo infolge der Ausdehnung des Magens die Streifen an der Vorder- und Hinterfläche klaffen, ist die Längsmuskulatur des Oesophagus nur sehr spärlich auf den Magen zu verfolgen und geht dabei in die Ringschichte über, die in einem dreieckigen Felde an die Oberfläche tritt.

Es ist wohl selbstverständlich, dass die Verhältnisse am kindlichen Magen dieselben sind wie an dem des Erwachsenen; doch ist, wohl wegen der noch geringen Ausdehnung des Magens, diese Schichte, besonders am Fundus, am kindlichen Magen stärker ausgebildet.

Individuelle Verschiedenheiten finden sich gerade in der Ausbildung dieser Schichte, indem sie manchmal besonders stark entwickelt ist und dann fast die ganze Fläche des Magens als Längsfaserschichte bekleidet. Eigenthümlich und in ihrer Ableitung nur dann erklärlich, wenn man annimmt, dass Theile der Muskulatur des Magens sich unabhängig von der am übrigen Darmcanal entwickeln, sind dann Bündel, welche sich an die Längsbündel an der kleinen Curvatur nach links anschliessen und, ohne mit den Längsfasern des Oesophagus eine nachweisbare Verbindung einzugehen, gegen den Fundus zu umbiegen. Ähnliche Verhältnisse scheinen bei Thieren als Regel vorzukommen; ich habe gelegentlich die Magenmuskulatur von Affen und Hunden untersucht und mit Ausnahme der besonders starken Ausbildung der ersten Schichte im Wesentlichen dieselben Verhältnisse gefunden. Schon Haller gibt an, dass alle Säugethiere, besonders aber das Pferd, ähnliche Muskelverhältnisse des Magens wie der Mensch besitzen.

Die zweite, mittlere oder Ringfaserschichte (Fig. 2). Diese Schichte bildet in ihrer ganzen Ausdehnung eine Ringmuskulatur; sie setzt sich fort aus den Ringbündeln der rechten Seite des Oesophagus, also an der kleinen Curvatur. In ihrem Beginne an der Cardia ist diese Muskelschichte besonders stark,

und es strahlen die ersten Bündel nach links und aufwärts, also über die Grenzlinie des Fundus hinaus gegen die grosse Curvatur, sehr schwache und theilweise unvollkommene Kreise bildend, ferner horizontal nach links und endlich etwas nach abwärts, dabei immer kräftiger werdend, so dass die Bündel, da sie von einem Punkte an der Cardia ausgehend, einen grösseren Abschnitt der grossen Curvatur bekleiden, radienförmig auseinander strahlen müssen. Die nun folgenden Bündel an der kleinen Curvatur bekleiden die grosse Curvatur in gleichmässigen, sich vielfach verzweigenden und anastomosirenden Ringen, nur wenig breiter an der grossen Curvatur; dabei müssen die den obersten folgenden Ringe, nach dem oben Gesagten, immer von rechts oben leicht schief nach links unten verlaufen, was auch bei der natürlichen Lage des Magens thatsächlich der Fall ist; diese sich vielfach verzweigenden und daher eigentlich ein Geflecht darstellenden Ringe[1] werden, da das Magenlumen gegen den Pylorus zu immer enger wird, ebenfalls immer kleiner und nehmen dabei constant von oben nach unten bis zum Pylorus an Stärke zu. Handbreit vor dem Pylorus, dort wo der pylorische Antheil des Magens oft eine scharfe Grenze gegen den übrigen besitzt, sind wiederum die Ringfasern an der kleinen Curvatur bis kurz vor dem Pylorus dicht gedrängt und mächtig, dabei vielfach unter einander laufend, und strahlen radienförmig gegen die grosse Curvatur aus; in der Anordnung dieser Schichte prägt sich also sowohl an der Cardia, als auch am Pylorus eine Beugung aus, indem an beiden Stellen die Bündel an der kleinen Curvatur dicht gedrängt sind und gegen die grosse hin ausstrahlen; sie zeigt auch, dass die Verkürzung der kleinen Curvatur gegen die grosse nur den Fundus- und den Pylorus-Antheil des Magens betrifft, dazwischen aber kleine und grosse Curvatur ziemlich gleichen Schritt halten. Am Pylorus nun erfährt die Ringmuskulatur plötzlich eine bedeutende Verdickung, wodurch der Pylorusring entsteht; von ihm aus geht die Muskulatur in eigenthümlicher Anord-

[1] Infolge dieser vielfachen Verflechtung lässt sich die Annahme mancher Autoren erklären, zufolge deren die Ringmuskulatur in spiraligen Touren den Magen umkleiden solle.

nung auf das Duodenum über; diese Verhältnisse sollen später besprochen werden.

Die zweite Schichte bekleidet also in gleichmässigen Ringen den ganzen Magen mit Ausnahme des Fundustheiles desselben; ihre Ableitung und Deutung analog der Ringschichte am übrigen Darmtract wäre jedoch nur dann leicht erklärlich, wenn sie den ganzen Magen bekleiden würde. Die unrichtige Annahme, dass die zweite Schichte auch den Fundus bekleide, machte mit den andern Autoren auch Sappey, und es wurde ihm daher leicht, eine Analogie der zweiten Schichte mit der Ringfaserschichte des übrigen Darmtractes anzunehmen.

Die dritte, innerste, schiefe Schichte, auch elliptische oder parabolische (Fig. 2) genannt. Die Franzosen nennen sie die elliptische oder parabolische, die Deutschen, unklar warum, die schiefe Schichte. Nach Luschka soll sie Willis zuerst beobachtet und beschrieben haben. Die dritte Schichte ist zum Theil eine Längsschichte, zum Theil aber eine Ringschichte, nämlich am Fundus; sie setzt sich aus den Ringbündeln an der linken Seite des Oesophagus fort und zieht in ihrem Hauptantheile an der vorderen und hinteren Wand nach abwärts gegen den Pylorus, daher sich die Bündel dieser und der vorigen Schichte überkreuzen müssen. Die Bündel dieser Schichte sind an der Cardia sehr stark und springen wulstartig vor; sie umgreifen schleifenförmig den Oesophagus an seiner linken Seite und ziehen etwa 1½ *cm* von der kleinen Curvatur entfernt, mit ihr parallel verlaufend bis Handbreit vor dem Pylorus, wobei an der kleinen Curvatur in einem annähernd 4—5 *cm* breiten Streifen die Ringmuskulatur der Schleimhaut anliegt. Die am nächsten der kleinen Curvatur liegenden Bündel sind diejenigen, welche dabei den längsten Weg machen und am weitesten nach unten verlaufen; sie gehen, dort angelangt, entweder ganz in die Schleimhaut über oder es biegt ein kleinerer oder grösserer Theil in die Kreisfaserschichte, sich mit ihr vereinigend, um; von den nun folgenden Bündeln, die einen immer kleineren Weg zu machen haben, biegt ein Theil in die Ringschichte um, während der andere Theil in die Submucosa übergeht, wobei die Muskelzellen des Bündels

verschwinden und die einstrahlenden elastischen Fasern nur mehr eine ganz kurze Strecke in die Schleimhaut zu verfolgen sind. Dieser Übergang der dritten Schichte theils in die Schleimhaut und theils in die Ringschichte geschieht in einer ziemlich scharfen Linie, welche, $1^1/_2$ *cm* links von der kleinen Curvatur Handbreit entfernt vom Pylorus beginnend, nach aufwärts zieht, um die Grenzlinie des Fundus etwa $4^1/_2$ *cm* nach links von der Cardia zu treffen; dadurch erscheint dieser Theil der dritten Schichte an der Vorder- und Hinterfläche des Magens in Gestalt eines Dreieckes. Die Bündel der dritten Schichte beschreiben daher Parabeln, oder wenn man ihr Einstrahlen in die der zweiten Schichte berücksichtigt, elliptische Bögen, deren obere grössere Hälfte immer selbständig von der dritten Schichte gebildet wird, während die untere mit der Ringschichte zusammenfliesst.[1] Die der kleinen Curvatur zunächst liegenden Parabeln verlaufen fast senkrecht; da die Bündel links vom Oesophagus ganz dicht gedrängt liegen, an der grossen Curvatur aber von Handbreit ober dem Pylorus an bis fast zur Grenzlinie des Fundus reichen, so müssen die Ellipsen excentrisch zu einander geordnet sein und radienförmig gegen den Fundus hinauf ausstrahlen; dabei geben die Längsbündel von ihrer untersten Umbiegungsstelle in die Kreisfaserschichte an immer geringere Antheile an die Schleimhaut ab, so dass unterhalb der Grenzlinie des Fundus die Bündel nur mehr in die Ringschichte einstrahlen. Die gegen den Fundus hin immer mehr der Horizontalstellung näher kommenden Ellipsen werden dabei immer mehr kreisförmig und werden gegen die Grenzlinie des Fundus hin sehr spärlich und schwach, beginnen aber oberhalb der Grenzlinie wieder stärker ausgebildet zu sein, so dass zwischen den letzten stärkeren, unterhalb der Grenzlinie des Fundus liegenden Bündeln und denen, welche ober derselben den Fundus als Ringbündel umgeben, nur sehr spärliche Muskelfasern vorhanden sind und diese mit den obersten Ringbündeln verschmelzen. Am Fundus übernimmt also die

---

[1] Mehrere Autoren, u. A. Luschka, behaupten, diese Schichte bewirke bei der Contraction einen förmlichen Canal, so dass besonders Flüssigkeiten längs der kleinen Curvatur direct in das Duodenum gelangen können.

dritte Schichte die Bildung von concentrischen Ringen, welche immer kleiner werden, und deren kleinster an der Kuppe des Fundus liegt. Im Centrum des kleinsten Kreises befindet sich Bindegewebe, und die Fasern der ersten Schichte ziehen darüber hinweg (Fig. 5). Von der Grenzlinie des Fundus an können die Bündel der dritten Schichte nicht mehr in die der zweiten übergehen, da ja keine solchen mehr vorhanden, sondern sie bilden ganz selbständige Ringe. Auffällig ist die schwache Ausbildung dieser Muskulatur am Fundus, wo bei stark dilatirtem Magen stellenweise die Muskelbündel nur sehr schwer zu sehen sind, so dass die Verhältnisse nur bei contrahirtem Magen überblickt werden können; deutlich zu sehen ist die Anordnung der Fundusmuskulatur am kindlichen Magen (besonders des Neugeborenen), wo der Fundus noch nicht so stark ausgedehnt ist wie beim Erwachsenen und sich daher als sehr muskelstark erweist (Fig. 5); im Übrigen sind beim Neugeborenen die Längsbündel dieser Schichte im Verhältnisse lange nicht so kräftig entwickelt als beim Erwachsenen. Beim Neugeborenen ist der Oesophagus immer weit offen zu finden, während der pylorische Antheil des Magens stets stark contrahirt erscheint. Vielleicht sind diese Umstände, ferner die weniger mächtige Entwicklung der dritten Schichte besonders am Oesophagus (daher der Constrictor oesophagi auch schlecht entwickelt) und die starke Ausbildung der Fundusmuskulatur Momente, welche das häufige Erbrechen der Neugeborenen theilweise erklären könnten.

Wie aus der Beschreibung der einzelnen Schichten hervorgeht, sind der Pylorus und die Cardia die muskelstärksten, der Fundus aber der muskelschwächste Antheil des Magens. Wie ferner bei der Beschreibung schon an einzelnen Stellen hervorgehoben wurde, ist die Grenze der einzelnen Schichten keine scharfe, wie man auf den ersten Blick hin glauben möchte, sondern die Schichten gehen vielfach in einander über, besonders an ihren Grenzen. Dieses Übergehen der Schichten in einander wurde von den Autoren wenig berücksichtigt; allgemein bekannt ist nur, dass die dritte Schichte, wie schon beschrieben, in die zweite umbiegt; ausserdem hat Luschka als der einzige erwähnt, dass einzelne Bündel der dritten

Schichte die Cardia vollständig umgreifen, wobei sie in diejenigen der Ringfaserschichte übergehen. Nach meinen Beobachtungen kann ich darüber Folgendes mittheilen:

Die Bündel der ersten Schichte gehen an der Vorder- und Hinterfläche des Magens vom Oesophagus herabkommend, wie schon beschrieben, in die zweite Schichte über; ferner geht der grössere Theil der Längsbündel der dritten Schichte an der grossen Curvatur in die Ringschichte über; anderseits gehen am Beginn der kleinen Curvatur von den beiden Muskelschleifen der dritten Schichte Bündel in die zweite Schichte, so den Oesophagus umgreifend, über, während etwas weiter unten das umgekehrte Verhältniss stattfindet, und die Bündel der zweiten Schichte in mannigfaltigster Weise in die dritte Schichte übergehen. Auch ein Bündel der ersten Schichte, und zwar vom Rande des Längsbandes an der kleinen Curvatur sieht man manchmal eines der dort befindlichen Gefässlöcher durchbrechen und sich im Beginn der dritten Schichte, mit der es die gleiche Richtung hat, fortsetzen. Auch dort, wo die Schichten einander auflagern, sieht man Übergänge der Muskelbündel, so besonders an der Cardia, wo die Verhältnisse desshalb sehr complicirt liegen. Unter dem Mikroskop kann man natürlich noch mehr solcher Verbindungen der Schichten unter einander beobachten; so z. B. dort, wo die erste Schichte an der grossen Curvatur der Ringschichte als feine Längsfaserschichte aufliegt; besonders auch dort, wo diese Schichte über die Kreisfaserschichte des Fundus hinwegzieht und wo man manchmal an der oft wirbelförmigen Anordnung der Muskelbündelchen die Verflechtung schon makroskopisch wahrnehmen kann. Auch mit dem Peritoneum treten Muskelfasern an einzelnen Stellen in engere Beziehungen. Der Peritoneal-Überzug des menschlichen Magens lässt sich an der kleinen Curvatur mit grosser Leichtigkeit von der Muskelschichte ablösen, bis zu einer mehr oder minder scharfen Linie, an welcher das Längsmuskelband der ersten Schichte an der grossen Curvatur beginnt; von dort ab sind das Peritoneum und die feinfaserige Muskelschichte fest mit einander verwachsen. Dort, wo sich nun das Peritoneum an der grossen Curvatur abhebt, lässt sich die Längsmuskulatur in einem etwa 3 *cm* breiten Streifen bloss-

legen. Beobachtet man den Übergang des Peritoneums auf die Magenwand, so kann man sehen, dass sich der bindegewebige Antheil desselben innig mit der Längsmuskulatur vereinigt, während die Epithellamelle darüber hinweg auf die Magenwand zieht.

Ich komme nun zur Erörterung der drei Muskelschichten in ihren Beziehungen zu einer Längs- und Ringfaserschichte, die sie am Magen wie am übrigen Darme bilden. Dabei muss vor Allem im Auge behalten werden: 1. dass der Magen in seiner ganzen Ausdehnung von einer Längsschichte und einer Ringschichte bekleidet wird, dass aber nicht wie am übrigen Darm die Längsschichte überall sich an der äusseren Fläche befindet; 2. dass sowohl die erste, als auch die dritte Schichte theilweise die Längsmuskulatur bilden, theilweise aber zur Ringmuskulatur gehören und die Übergänge daher nicht überall scharfe, sondern allmälige sind; endlich 3. dass der Magen fast allenthalben nur von zwei Muskelschichten bekleidet wird, indem die dritte Schichte überall dort eintritt, wo die erste und die zweite Schichte am Magen fehlen. Es lässt sich daher die Anwesenheit der dritten Schichte leicht erklären, wenn man nur ihre Function im Auge hat, schwer aber ist ihre Ableitung analog dem übrigen Darmtract, wenn man nicht annimmt, dass die Muskulatur des Magens sich theilweise unabhängig von der des Darmes entwickelt.

Die erste Schichte bekleidet, wie bekannt, in zwei Streifen, der schmälere an der kleinen Curvatur, der breite an der grossen, den Magen als Längsschichte (Fig. 3). An beiden Flächen klaffen die Bänder und lassen so ein dreieckiges Feld von Längsmuskulatur unbekleidet, das gegen die grosse Curvatur sich durch den Beginn des breiten Muskelstreifens abgrenzt. In diesem Dreieck gehen die vom Oesophagus herabziehenden Längsbündel in die Ringschichte über; diejenigen Bündel nun, welche in der Grenzlinie des Fundus liegen, wo die Ringmuskulatur der zweiten Schichte nach oben zu aufhört, ziehen nach links und bekleiden dabei den Magen in der Richtung der Ringbündel, um so eine kurze Strecke die Ringmuskulatur nach oben gegen den Fundus hin fortzusetzen. Dabei bilden sie jedoch nicht vollkommen geschlossene Kreise, sondern sie ziehen gegen die

ersten nach links und aufwärts verlaufenden Ringbündel, um sich mit ihnen zu vereinigen und so eine Lücke auszufüllen, die zwischen den obersten Ringbündeln der zweiten Schichte und den untersten Fundusringbündeln besteht. Dieser kleine Theil der ersten Schichte erscheint daher als selbständige Ringschichte in Gestalt eines gleichschenkligen Dreieckes zwischen dem Beginne der Ringfaserschichte und dem der Fundusringbündel der dritten Schichte, mit der Spitze an der grossen Curvatur und der Basis am Oesophagus-Ansatz; sie wird von den Fundusringbündeln der dritten Schichte nach oben zu fortgesetzt; sobald nämlich die dritte Schichte als Ringschichte für den Fundus eintritt, treten die Bündel der ersten Schichte, immer mehr die Längsrichtung gewinnend, über sie weg und vereinigen sich mit dem Längsbande an der grossen Curvatur.

Dieses ganze Verhältniss habe ich etwas schematisirt geschildert, da gerade in der Grenzlinie des Fundus vielfache Verflechtungen der Schichten unter einander statthaben; aber im Wesentlichen finden sich immer dieselben Verhältnisse.

Die zweite Schichte ist durchweg eine Ringschichte, deren Ringe allerdings in der Grenzlinie des Fundus und kurz vor dem Pylorus etwas radienförmig zu einander gestellt sind, mit dem betreffenden Ausgangspunkte an der kleinen Curvatur; den Fundus bekleidet sie nicht. Die dritte Schichte besteht aus zwei Abschnitten; der untere bildet eine Längsschichte in Gestalt des schon erwähnten Dreieckes; er bekleidet den Magen dort mit Längsbündeln, wo die erste Schichte keine Längsmuskulatur aufzuweisen hat. Die Richtung der Bündel ist dabei in Fortsetzung dieselbe, wie die Richtung der unterste Längsbündel der ersten Schichte an der kleinen Curvatur, von welchen manchmal, wie schon gesagt, eines direct, ohne seine Richtung zu verändern, in die dritte Schichte übergehen kann. Die Grenze dieser dritten Schichte fällt immer genau zusammen mit derjenigen der Längsbündel an der kleinen Curvatur und hält sich dabei ziemlich genau an die die Muskulatur dortselbst durchbohrenden Gefässlöcher. In manchen Fällen deckt sich das Dreieck, welches an der Aussenfläche durch das Fehlen der Längsschichte gebildet wird, mit

dem inneren Dreieck, das von den Längsbündeln der dritten Schichte dargestellt wird, vollkommen; jedoch ist dieses Verhältniss nicht immer scharf ausgeprägt, da die Ausdehnung der ersten Schichte, wie schon gesagt, individuell verschieden sein kann. In ihrem oberen Abschnitt setzt die dritte Schichte die Ringschichte gegen den Fundus hin fort, indem sie sich auf die eine Ringmuskulatur darstellenden Bündel der ersten Schichte, im Beginne sich mit ihnen verflechtend, aufsetzt, und so mittelst concentrischen Kreisen die Ringschichte zum Abschluss bringt.

Fassen wir die Anordnung der Längs- und Ringmuskulatur kurz zusammen, so ergibt sich folgendes Schema:

| | Längsmuskulatur | Ringmuskulatur |
|---|---|---|
| Kleine Curvatur: | I. Schichte | II. Schichte |
| Fundus: | I. Schichte | III. Schichte |
| Am Dreieck an beiden Flächen: | III. Schichte | II., dann eine kleine Strecke I. Schichte |
| Grosse Curvatur: | I. Schichte | II. Schichte (mit der einstrahlenden III.) |
| Pylorischer Magenabschnitt: | I. Schichte | II. Schichte |

Zum Schlusse bleibt noch die genauere Beschreibung der Cardia und des Pylorus. Die Cardia ist derjenige Theil des Magens, an welchem sich die Muskulatur am complicirtesten verhält, da die verschiedenen Muskelschichten gerade dort am meisten in einander übergehen. Präparirt man den Peritonealüberzug von der Cardia ab, so sieht man die erste Schichte; dabei bemerkt man, wie schon die letzten an der kleinen Curvatur hinziehenden Längsbündel kleine, in die Ringschichte einstrahlende Bündel abgeben, und dass dann, wie schon beschrieben, die nach oben und links zu folgenden Bündel sich zuerst mit der Ringschichte verflechten, dann selbständig eine solche bilden, dann sich mit den Fundusringbündeln der dritten Schichten verflechten, um endlich selbständig wieder als Längsschichte aufzutreten. Präparirt man nach Umstülpung des Magens die Schleimhaut von Oesophagus und Cardia

los, so findet man am Oesophagus die Ringschichte in schönen Ringen verlaufen. An der Stelle jedoch, wo sich der Oesophagus allmälig zur Cardia erweitert, beginnen die Ringbündel sich zu kreuzen, indem die an der kleinen Curvatur gelegenen Bündel als zweite Schichte nach links ziehen, die an der grossen jedoch als dritte Schichte nach rechts gegen den Pylorus hin verlaufen. Diese Kreuzung vollzieht sich ganz allmälig und mit einer starken Verflechtung der Fasern, wobei die beiden Schichten in ihrem Beginne unmöglich von einander zu trennen sind. Will man am untersten Oesophagus-Antheil und an der Cardia Längs- und Ringschichte von einander trennen, so wird man finden, dass die Längsfasern an dieser Stelle vielfach in die tiefer gelegene Ringschichte übergehen, namentlich in die Verflechtung der zweiten und dritten Schichte, dass aber dabei die meisten Bündel in die Längsbündel der dritten Schichte übergehen.

Wie bereits beschrieben wurde, springt die dritte Schichte in ihrem Beginne links am Oesophagus wulstartig vor, den Oesophagus dabei scharf vom Magen absetzend; anderseits ist die zweite Schichte am Beginne der kleinen Curvatur stark entwickelt, und gehen Bündel der dritten Schichte, so den Oesophagus umgreifend, in die zweite über; beide Schichten bilden daher zwei im stumpfen Winkel zusammentreffende und theilweise in einander übergehende Schlingen, welche wegen der Mächtigkeit ihrer Entwicklung und ihres wulstartigen Vorspringens wohl die Bedeutung eines Cardiaschnürers besitzen (Fig. 6). Dieser Cardiaschnürer bildet schon lange eine strittige Frage, indem ihn die älteren Anatomen angenommen, die meisten jüngeren aber wieder geleugnet haben. Der erste, der die Existenz eines Cardiaschnürers erwähnt, ist wohl Helvetius 1719. Huschke, 1844, behauptet, dass ein Schnürer vorhanden, gibt aber an, dass denselben nur die dritte Schichte bilde und nennt ihn Sphincter cardiaes. Collare Helvetii. Cruveilhier sagt darüber in seiner Anatomie: »Viele haben einen Oesophagusschnürer angegeben, aber dieser existirt nicht. Am decidirtesten spricht darüber Sappey wie folgt: »Celles qui repondent au côté droit du cardia concourent à former avec les fibres elliptiques qui repondent au côté gauche du même

orifice, un autre sphincter moins accusé, mais non moins réell que le précédent.

Aus dem Übergang der dritten in die zweite Schichte an der kleinen Curvatur erklären sich auch die Achtertouren, die von manchen Autoren (z. B. Hoffmann) angegeben werden, indem die Muskelbündel der dritten Schichte den Oesophagus schlingenförmig umgreifen und in die zweite Schichte, mit ihr die Tour vollendend übergehen; oder indem die Muskelbündel der dritten Schichte einerseits durch die Verbindung mit der zweiten Schichte den Oesophagus umgreifen, anderseits am Fundus die Ringschichte herstellen.

Was endlich die Anordnung der Muskulatur am Pylorus betrifft, so haben sich speciell damit schon verschiedene Autoren beschäftigt, und weise ich diesbezüglich besonders auf Rüdinger hin;[1] ich will mich daher darauf beschränken, einige Punkte des Genaueren zu erörtern. Erwähnenswerth ist, dass die Muskulatur des pylorischen Antheiles des Magens bei starker Contraction sich nur allmälig und in geringem Grade zur Bildung des Pylorus-Ringes verdickt, und dieser daher sich nur desshalb als scharf begrenzter Wulst abhebt, weil die Muskelhaut des Duodenums plötzlich viel schwächer ist. Allerdings ist die Ausbildung des Ringmuskels individuell sehr verschieden.

Die Ringmuskulatur des Magens verdichtet sich am Pylorus und bildet so einen Wulst, der aus vielfach sich durchflechtenden Ringbündeln besteht, die in ihrer Gesammtheit den Constrictor pylori darstellen. Diese Ringbündel sind durch bindegewebige Scheidewände (Fig. 8 und 9) von einander getrennt; dabei ist durch eine grössere Scheidewand, die sich gegen die Schleimhaut zu in viele kleinere auffasert, der Ringmuskel in zwei Abschnitte gesondert, in einen, der mehr gegen den Magen zu liegt, und einen zweiten, der dem Duodenum zugewendet ist. In diesen Scheidewänden befinden sich ebenfalls Muskelfasern; denn es strahlt ein grosser Theil der über den Pylorus hinziehenden äusseren Längsbündel in das Bindegewebe ein, und zwar vor Allem in die erwähnte grössere Scheidewand; mit ihr fasern

---

[1] Rüdinger (München), Beiträge zur Morphologie des Gaumensegels und des Verdauungsapparates 1879.

sich die Muskelbündel gegen das Duodenum hin auf und strahlen hauptsächlich in den dem Duodenum zugewendeten Abschnitt des Pylorusringes; diese Längsbündel enden theilweise in den Scheidewänden, theilweise verflechten sie sich mit den Ringbündeln; anderseits zweigen auch von den Ringbündeln Muskelfasern ab und verflechten sich in den Scheidewänden; so können an einzelnen Stellen sich auch innen, im Bindegewebe der Submucosa, Längsbündel vorfinden; ein derartiges Verhalten sah ich jedoch nur an dem dem Duodenum zugekehrten Abschnitte des Pylorus. Dass diese in die Bindegewebsscheidewände einstrahlenden Bündel der ersten Schichte einen Dilatator vorstellen, möchte ich sehr bezweifeln; ganz bestimmt kann ich behaupten, dass eine derartige schleifenförmige Anordnung der Längsbündel, wie sie Rüdinger als Dilatator pylori beschreibt, nicht vorkommt; es gehen auch nicht an allen Stellen die Längsbündel so zahlreich in die Scheidewände über, an der grossen und kleinen Curvatur in viel geringerer Anzahl, als an der Vorder- und Hinterfläche.

Vom Pylorus (Fig. 10) aus gehen die Ringbündel in eigenthümlicher Anordnung auf das Duodenum über, und zwar in individuell sehr verschiedener Weise, für die sich im Allgemeinen folgende Norm aufstellen lässt: An der der grossen Curvatur entsprechenden Stelle zeigen sich am Beginne des Duodenum als Ringfaserschichte kleine Bögen, welche aus der Muskulatur des Pyloruswulstes hervorgehen und an welche sich concentrisch immer grössere reihen, so dass die letzten und grössten von der der kleinen Curvatur entsprechenden Stelle des Pylorusringes stammen; der Beginn der Ringfaserschichte am Duodenum wird daher nicht überall aus den ganzen Darm umgreifenden Ringen dargestellt, sondern bei aufgeschnittenem Magen und Duodenum sieht man die Ringbündel von dem Ende der kleinen Curvatur am Pylorus beginnend, im Bogen das ganze Duodenum umgreifend, wieder zu ihr zurückkehren, so dort eine starke Verflechtung bedingend; gegen den Pylorus zu folgen aber hierauf immer kleinere Bögen; dabei können die Bündel an der der kleinen Curvatur entsprechenden Stelle am Duodenum eine Strecke weit eine Längsrichtung einhalten, um dann in die Bogenform umzubiegen, und man erhält dann

an Schnitten am Duodenum als innerste Schichte scheinbar eine Längsschichte. Diejenigen Ringbündel, welche nicht mehr mit dem Pylorus in Zusammenhang stehen, welche also auf die von dem Ende der kleinen Curvatur am Ringe abgehenden Bögen folgen, sind auch noch etwas bogenförmig, ihre Bögen flachen sich aber ab, und etwa 3 *cm* unterhalb des Pylorus ordnet sich die Ringschichte am Duodenum wie am übrigen Darm.

Wie aus Beobachtungen am embryonalen Magen hervorgeht, scheint der Pylorus aus einer Einfaltung der Darmwandung an der Grenze zwischen Magen und Duodenum gebildet zu werden. Zu dieser Zeit (vierter Monat) erkennt man deutlich eine Ring- und eine Längsmuskulatur. Die Ringmuskulatur des Magens ist durchwegs gleichmässig mächtig und wird am Duodenum durch einen plötzlichen Abfall nur um weniges schwächer. Wo sich dieser Abfall befindet, ist die ganze Darmwand nach innen eingestülpt, so dass die Muskulatur des Magens und Duodenums einen nach innen vorspringenden Winkel bildet und dadurch der Pyloruswulst entsteht. Diese Art der Entwicklung erklärt die Scheidung des Pylorusringes durch eine grössere Scheidewand und das Verhalten der Muskelbündel der äusseren Schichte in derselben, sowie auch die Entstehung einer Schleimhautfalte, Valvula pylori genannt (Fig. 7 und 8).

---

## Erklärung der Abbildungen.

Fig. 1. Die Muskelhaut des Magens von aussen.
*a* accessorisches Bündel,
*d* Dreieck, in welchem die Ringfaserschichte an die Oberfläche tritt.

Fig. 2. Die Muskelhaut des Magens von innen nach Abtragung der Schleimhaut.

Fig. 3. Schema der Magenmuskulatur am Fundus und Körper des Magens von innen gesehen.

Fig. 4. Querschnitt durch die kleine Curvatur.
1. das Längsband an der kleinen Curvatur gegen die grosse zu in die Ringschichte übergehend,
2. Ringschichte,

3. innerste Schichte, und zwar die Längsbündel derselben in ihrem Beginne.
4. Schleimhaut.

Fig. 5. Fundusmuskulatur eines Neugeborenen von der der Schleimhaut zugewendeten Seite gesehen.
*a* Gefässlöcher.

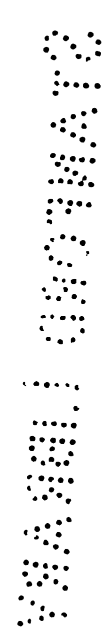
Fig. 6. Muskulatur der Cardia, nach Umstülpung derselben von der Schleimhautseite blossgelegt.
*k* kleine Curvatur.

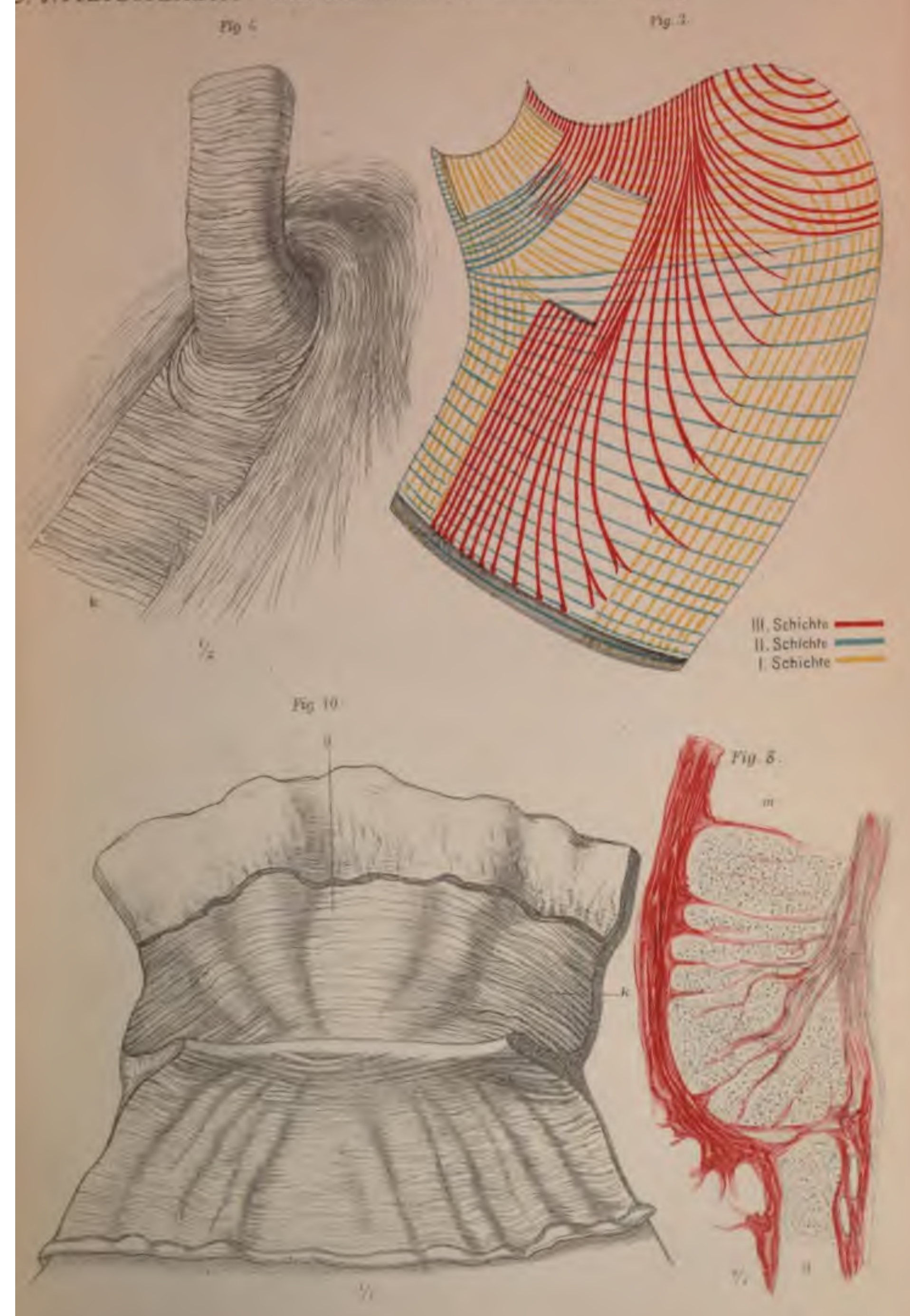
Fig. 7. Querschnitt durch die Pars pylorica, den Pförtner und das angrenzende Duodenum eines menschlichen Embryo am Ende des vierten Monates.
*m* Magen.
*δ* Duodenum.

Fig. 8. Querschnitt durch die Pars pylorica, den Pförtner und das angrenzende Duodenum eines menschlichen Embryo in der Mitte des neunten Monates (Karminfärbung; Bindegewebe roth, Muskelfasern schwarz gezeichnet).
*m* Magen.
*δ* Duodenum.

Fig. 9. Querschnitt durch die Pars pylorica, den Pförtner und das angrenzende Duodenum eines Erwachsenen. (Das Präparat wurde durch 24 Stunden mit schwacher Essigsäure behandelt und dann in Pikrinsäure gehärtet.)
*m* Magen.
*δ* Duodenum.

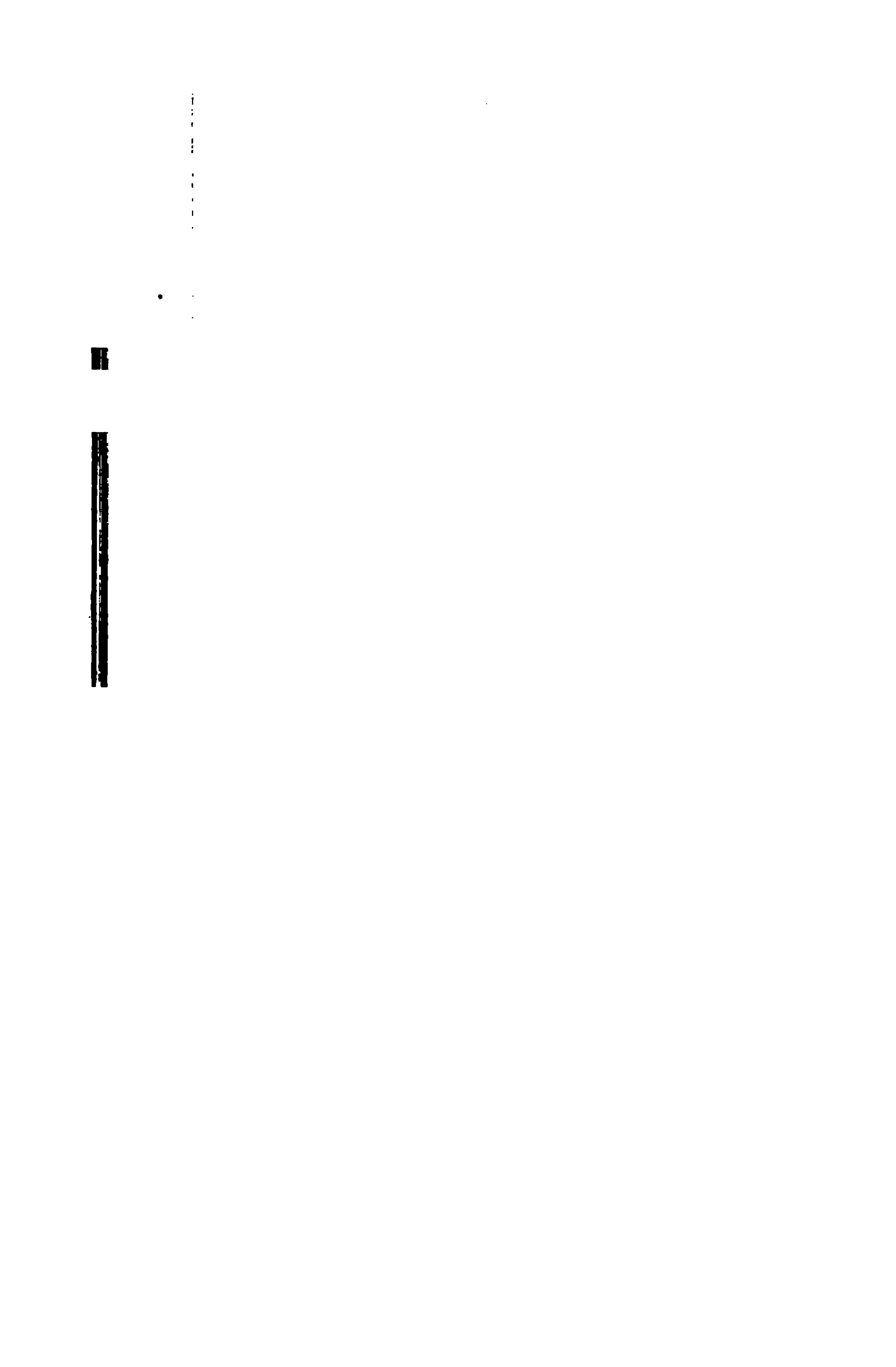
Fig. 10. Pars pylorica des Magens, Pförtner und angrenzendes Duodenum von der Schleimhautseite blossgelegt.
*k* kleine Curvatur.
*g* grosse Curvatur.

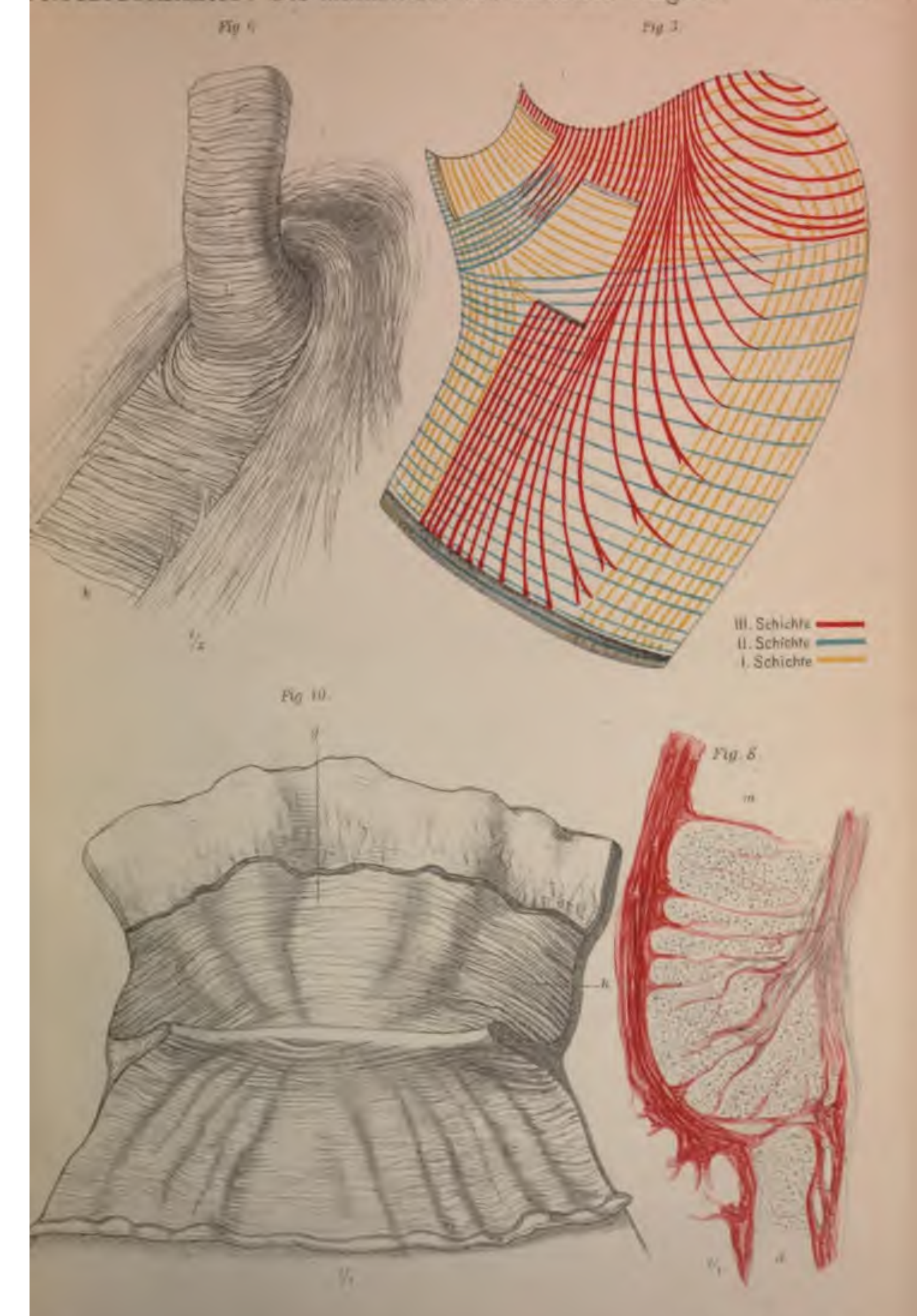





Autor del.

Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien.






r del. Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien.



# Untersuchungen zur Physiologie des facettirten Auges

von

cand. phil. **A. Kiesel.**

(Mit 1 Tafel und 6 Textfiguren.)

## Literatur.

1. Sigm. Exner: »Die Physiologie der facettirten Augen von Krebsen und Insecten«. 1891.

2. Sigm. Exner: »Durch Licht bedingte Verschiebungen des Pigmentes im Insectenauge und deren physiologische Bedeutung«. (Diese Sitzb., 98. Bd., 3. Abth., März 1889.)

3. Sigm. Exner: »Die Frage von der Functionsweise des Facettenauges«. (Biologisches Centralblatt, Bd. 1, 1881—1882, S. 278 ff.)

4. J. Notthaft: »Über die Gesichtswahrnehmungen vermittelst des Facettenauges«. (Abhandlungen, herausgegeben von der Senkenbergischen naturforschenden Gesellschaft, 12. Bd., 1881.)

5. F. Plateau: Recherches expérimentales sur la vision chez les insectes. — Les insectes distinguent — ils la forme des objets? (Communication préliminaire.) Bruxelles, 1885.

6. M. Stefanowska: »La disposition histologique du pigment dans les yeux des arthropodes sous l'influence de la lumière directe et de l'obscurité complète«. 1889.

7. W. Szczawinska: »Contribution à l'étude des yeux de quelques crustacés et recherches expérimentales sur les mouvements du pigment granuleux et des cellules pigmentaires sous l'influence de la lumière et de l'obscurité dans les yeux des crustacés et des arachnides«. 1891.

8. E. Fick: »Über Lichtwirkung auf die Netzhaut des Frosches«. (Ber. der ophthalmolog. Gesellschaft zu Heidelberg. 1889.)

9. A. Beer: »Grundriss des photometrischen Calcüles«. Braunschweig, 1854.

10. Engelmann: »Sur les mouvements des cônes et des cellules pigmentaires de la rétine sous l'influence de la lumière et du système nerveux«. 1884.

---

Die vorliegenden Untersuchungen über das facettirte Auge wurden zum grössten Theile bereits im Jahre 1889 angestellt. Damals reichte ich die Resultate derselben Herrn Geheimrath Prof. F. E. Schulze ein. In der Absicht, sie weiter fortzuführen, sah ich von einer Veröffentlichung ab, doch habe ich nur sehr wenig Gelegenheit finden können, meine Absicht zu verwirklichen; die weiteren Untersuchungen beschränken sich lediglich auf die Beobachtung der Pigmentverschiebung im Facettenauge bei andauernder Dunkelheit. Inzwischen ist die schöne und umfassende Arbeit von Prof. Exner: »Die Physiologie der facettirten Augen von Krebsen und Insecten« erschienen, welche unsere Kenntniss von der Functionsweise dieses eigenartigen Sehorganes ganz erheblich erweitert und vertieft hat; mit ihr, darf man wohl sagen, hat die Physiologie des Facettenauges endlich eine feste und breite Grundlage gewonnen. Zum Theil umfasst dieses Werk Untersuchungen, über welche Exner bereits früher Abhandlungen veröffentlicht hat. Eine derselben, und zwar gerade die, welche sich mit einem Gegenstande beschäftigt, den auch ich behandelt habe, erschien im Jahre 1889 (Nr. 2), also in demselben Jahre, in welchem ich meine Untersuchungen anstellte. Sie blieb mir zu jener Zeit leider unbekannt. Um nun aber die Ergebnisse dieser und der späteren Arbeiten Exner's zu verwerthen, habe ich meine damalige Abhandlung einer Umarbeitung unterzogen, unter gleichzeitiger Beifügung der Resultate der oben erwähnten weiteren Untersuchungen.

Zwei Themata habe ich nachfolgend behandelt, erstens die Pigmentverschiebung im Facettenauge einmal bei wech-

selnder Beleuchtung, dann bei andauernder Dunkelheit, und zweitens die Frage, wesshalb die Insecten, die im directen Sonnenlichte umherfliegen, nicht geblendet werden, mit welcher die über die Helligkeit, in der diese Thiere ihre Umgebung erblicken, verknüpft ist. Kurz erwähnt habe ich ausserdem eine Methode, nach welcher sich — mit Wahrscheinlichkeit wenigstens — feststellen lässt, welche Strahlen des Spectrums von Thieren, deren Augen Pigmentverschiebung zeigen, wahrgenommen werden.

I.

Bevor wir auf den ersten Gegenstand der vorliegenden Abhandlung eingehen, sei es gestattet, kurz die Hauptbestandtheile eines facettirten Auges darzulegen, so weit sie im Folgenden in Betracht kommen und soweit ihre Kenntniss für das Verständniss des Ganzen wünschenswerth ist.

Jedes facettirte Auge setzt sich aus einer grossen Anzahl von langgestreckten, im Querschnitt meist regelmässige Sechsecke darstellenden Facettengliedern zusammen, und zwar derart, dass letztere in ihrer Gesammtheit den Theil einer Kugel repräsentiren.

An jedem einzelnen dieser Facettenglieder unterscheidet man als äussersten Theil die durchsichtige, meist mehr oder minder stark gewölbte Cornea, welche in der einen schematischen Längsschnitt durch drei aneinanderstossende Facettenglieder darstellenden Fig. *A* mit *c* bezeichnet ist. Dicht unter ihr liegt

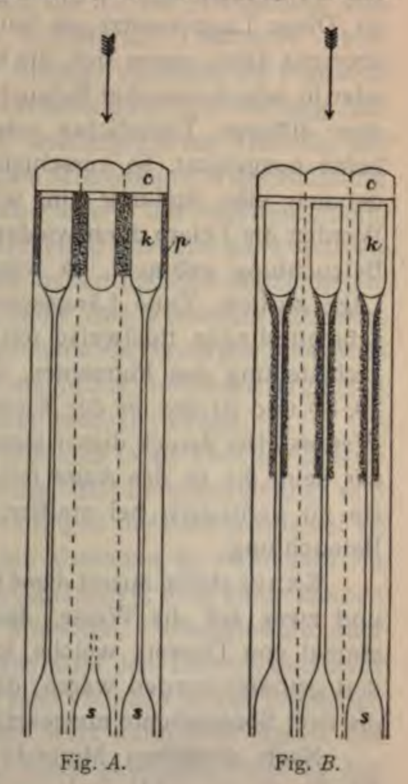


Fig. *A*. Fig. *B*.

der sogenannte Krystallkegel *k*, ein ebenfalls durchsichtiges, das Licht stark brechendes Gebilde von der Form einer Granate. Ein dritter wesentlicher Bestandtheil ist der Sehstab *s*, der bei den Nachtschmetterlingen, die ich hier im Auge habe, in einen dünnen, an den Krystallkegel sich anschliessenden Faden ausläuft. (In dem mittleren Facettengliede der Fig. *A* ist dieser Faden, um den Krystallkegel hervortreten zu lassen, nicht gezeichnet worden.) Weiter beobachtet man in fast allen Facettenaugen ein dunkles, körniges Pigment. Im Folgenden interessirt uns ausschliesslich eine aus pigmentirten Zellen bestehende Pigmentschichte, welche Exner als »Irispigment« bezeichnet, und welche in Fig. *A* als dicht unter der Cornea um die Krystallkegel liegend dargestellt und mit *p* bezeichnet ist. Diese Lage besitzt sie bei vielen Krebsen und Insecten aber nur dann, wenn sich die betreffenden Thiere im Dunkeln oder in sehr schwacher Beleuchtung befinden. Sind ihre Augen dem diffusen Tageslichte oder gar dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, so verschieben sich die Pigmentzellen und nehmen eine Stellung ein, wie sie Fig. *B* veranschaulicht. Werden die Thiere dann wieder in die ursprüngliche schwache Beleuchtung gebracht, so wandert das Pigment in die erste Lage zurück. (Gute Längsschnitte durch Augen von Nachtschmetterlingen, theilweise mit Dunkelstellung, theilweise mit Lichtstellung des Pigmentes, zeigen uns die Figuren, 15, 28, 29, 30 und 31 des in der Einleitung genannten Exner'schen Werkes.) Der Zweck dieser eigenartigen Erscheinung kann nur der sein, die in das Auge fallende Lichtmenge zu reguliren, sie zu verringern bei starker, zu vergrössern bei schwacher Beleuchtung.

Exner stellte zuerst diese Pigmentverschiebung fest (Nr. 2), und zwar auf die Weise, dass er Augenschnitte anfertigte, einmal von Thieren, welche im Dunkeln verweilt hatten und dort getödtet worden waren, dann von solchen derselben Art, die dem Sonnenlichte ausgesetzt gewesen waren.

Nach derselben Methode verfuhr auch Stefanowska (Nr. 6), als sie auf Veranlassung Prof. Fol's das Arthropodenauge auf Pigmentverschiebung hin untersuchte. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass im Wirbelthierauge, wie Engelmann und

van Genderen Stort schon früher beobachtet haben (Nr. 10) bei wechselnder Beleuchtung ebenfalls eine Verschiebung des an den Sehstäbchen und Zapfen gelegenen Pigmentes eintritt. Diese Beobachtung war es, welche Fol auf die Vermuthung einer analogen Erscheinung im Arthropodenauge brachte.

An Stefanowska sich anschliessend, die vorwiegend Insecten zum Gegenstande ihrer Studien gewählt hatte, untersuchte später Szczawinska (Nr. 7) die Augen von anderen Arthropoden, von Krebsen und Spinnen, und zwar ebenfalls durch Schnitte.

Auf eine ganz andere Weise beobachtete ich die Pigmentverschiebung im Facettenauge, auf eine Weise, welche ohne die zeitraubenden Manipulationen, die mit der Herstellung von Schnitten verknüpft sind, die betreffende Thatsache überzeugend vor Augen führt. Ich blickte, während die Pigmentzellen sich aus der in Fig. *A* veranschaulichten Stellung, der Dunkelstellung, in die in Fig. *B* wiedergegebene Stellung, die Lichtstellung, verschoben, mit dem Mikroskope in der Richtung der in Fig. *A* und *B* gezeichneten Pfeile in die Facetten hinein. Ich bekam also die Pigmentverschiebung von einer ganz anderen Seite zu Gesichte und erblickte daher manche Einzelheiten, die in den (Längs-) Schnitten nicht zum Vorschein kommen, während mir anderseits allerdings manches verborgen blieb, was hier klar hervortritt. Beide Beobachtungsmethoden ergänzen sich also gegenseitig bis zu einem gewissen Grade.

Man kann nun nicht ohne Weiteres in die Facetten hineinsehen. Zuvor ist es nothwendig, die Lichtspiegelung und Brechung an den Cornea-Vorwölbungen der Facettenglieder zu beseitigen oder wenigstens auf ein Minimum zu reduciren. Zu diesem Zwecke nahm ich ein Deckgläschen, liess einen kleinen Tropfen dickflüssigen Gummi arabicum, Canadabalsam oder dergleichen darauf fallen, legte den Kopf des Thieres, und zwar mit einem Auge nach unten, auf oder vielmehr in das Tröpfchen und drehte das Deckgläschen um. Jetzt kann man (durch das Deckgläschen hindurch) bis zu einer gewissen Tiefe in das Auge hineinsehen.

Zu der Beobachtung und Untersuchung der Pigmentverschiebung wurde ich auf folgende Weise geführt. Man weiss

schon lange, dass die Augen von Nachtschmetterlingen im Dunkeln leuchten, oder genauer, bei schwachem Lichte leuchten, denn dieses Leuchten ist kein Phosphoresciren, sondern beruht auf der Reflexion der in die Augen fallenden Strahlen. Fig. 1 *a* der beigegebenen Tafel stellt im vergrösserten Massstabe ein solches leuchtendes Auge, und zwar von dem unter dem Namen »Pistoleneule« *(Plusia gamma)* bekannten, auch am Tage fliegenden Nachtschmetterlinge dar. Man erblickt in der Mitte des Auges einen runden, gelben, glänzenden Fleck. Dieser Fleck verschwindet unter dem Einflusse des Lichtes, wenn das Thier z. B. den Sonnenstrahlen ausgesetzt wird; es gehen Veränderungen im Auge vor sich, dasselbe wechselt sein Aussehen (siehe Fig. 2*a*, 4*a*, 6*a*) und nach kurzer Zeit bietet es das in Fig. 7*a* wiedergegebene Bild. An Stelle des gelben Kreises erblickt man jetzt einen tiefschwarzen, der von sechs mattbraunen Flecken umgeben ist. Diese Veränderungen müssen bedingt sein durch Veränderungen in jedem einzelnen der vielen Facettenglieder, aus welchen sich das Auge zusammensetzt, und ich beschloss, der eigenartigen Erscheinung, welche auf verschiedene Weise erklärt worden war, dadurch auf den Grund zu gehen, dass ich die während des Processes in einer einzelnen Facette vor sich gehenden Wandlungen verfolgte. Als Versuchsthier wählte ich die erwähnte Pistoleneule, wartete bis ihre Augen leuchteten und brachte dann nach den oben angegebenen Vorbereitungen das Deckgläschen mit dem Kopf des Thieres derart unter das Mikroskop, dass das Deckgläschen auf einem ausgehöhlten Stückchen Kork lag, in dessen Höhlung der Kopf hineinhing.

Die unter dem Einflusse des Lichtes vor sich gehenden Veränderungen, die ich jetzt beobachtete, sind von sieben benachbarten Facetten auf der beigefügten Tafel in Fig. 1—7 wiedergegeben, und es sei bemerkt, dass Fig. 1 mit Fig. 1*a*, Fig. 2 mit Fig. 2*a*, Fig. 4 mit Fig. 4*a* u. s. w. correspondirt, d. h. dass die einzelnen Facetten das in Fig. 1, 2, 4 u. s. w. dargestellte Aussehen bieten, wenn das Gesammt-Auge den in Fig. 1*a*, 2*a*, 4*a* u. s. w. wiedergegebenen Eindruck

In Fig. 1 befindet sich das Pigment noch stellung, wie es Fig. *A* im Längsschnitt zeig

haben die Pigmentzellen ihre Wanderung vollendet; sie entspricht also der Fig. *B*. Die Figuren 2—6 veranschaulichen die Zwischenstadien, sie stellen die Facetten während der Verschiebung des Pigmentes dar. Fassen wir zunächst Fig. 1 ins Auge, so sehen wir deutlich das dunkle, dicht unter der Cornea befindliche Pigment und bemerken, dass es siebförmig von hellen graugelben Kreisen durchlöchert ist. Ein Blick auf Fig. *A* lehrt uns, dass diese Kreise nichts anderes sind als die von oben gesehenen Krystallkegel, um welche sich die Pigmentzellen gelagert haben. In diesem Zustande verharrt das Auge nicht lange. Man sieht vom Rande der hellen Kreise alsbald kleine schwarze Zacken, Theile der sich verschiebenden Pigmentzellen hervortreten (Fig. 2 der Tafel), welche zusehends grösser, aber auch verschwommener werden (Fig. 3 und 4) und zuletzt die ursprünglich hellen Felder ganz verdunkeln (Fig. 5). Gleichzeitig hellt sich die in Fig. 1 dunkle Partie mehr und mehr auf. Es erscheinen hellere Streifen in ihr, die zuerst undeutlich sind (Fig. 2), dann aber, indem sie bis zu einer bestimmten Breite zunehmen, feste Contouren gewinnen (Fig. 3). Gegen das Ende des Processes nehmen diese Streifen stark an Helligkeit zu. In Fig. 6 sieht man nur noch schwache Reste des Pigmentes in ihnen, und in Fig. 7 endlich stellt sich uns das Auge als ein gleichmässig hellgelbes, von dunklen Kreisen durchlöchertes Sieb dar. Die Pigmentzellen haben sich völlig von der Cornea zurückgezogen und, wie Fig. *B* zeigt, um die fadenförmigen Ausläufer der Sehstäbe gelagert. Sie erscheinen jetzt, von oben gesehen (Fig. 7), als centrale, schwarze, runde Flecken. Um dieselben bemerkt man rothbraune Ringe, welche einer dünnen Pigmentlage ihre Entstehung verdanken müssen, und sie erklären sich auf einfache Weise so, dass sich die dünneren und wohl auch schwächer pigmentirten oberen Enden der Pigmentzellen (man hat sogar Irispigmentzellen mit unpigmentirten Enden beobachtet) an den unteren Theil der Krystallkegel anlegen, wie es in Fig. *B* angedeutet ist.

Vergleichen wir mit Fig. 1 und 7 die Figuren 2—6, wo das Pigment in Wanderung begriffen ist, so tritt, von Fig. 2 vielleicht abgesehen, als besonders auffällig hervor, dass die Facetten sich uns nicht als Kreise, sondern als durch

schmale Streifen getrennte Sechsecke darstellen. Es ist dies nur durch die Annahme zu erklären, dass die Facettenglieder durch Wände getrennt sind, wie es Fig. *C* veranschaulicht, und zwar durch Wände, welche in der Nähe der Cornea sehr dünn sind (oder fehlen), sich aber in der Gegend der Linie *bb* verdicken. Ein Querschnitt durch sieben Facetten oberhalb der Linie *bb*, etwa nach der Linie *aa*, muss dann ein Bild liefern wie Fig. *D*, ein Querschnitt unterhalb der Linie *bb*, etwa nach der Linie *dd*, ein Bild wie Fig. *E*. Falls in der Nähe der Cornea die Scheidewände nicht etwa fehlen, muss in Fig. 1 die scheinbar continuirliche Pigmentschicht natürlich durch solche getrennt sein. Dass man sie nicht bemerkt, hat seinen Grund darin, dass sie sehr dünn sind. Sie treten erst hervor, wo sie dicker werden und das Pigment zum Auseinanderweichen zwingen. Dieses Auseinanderweichen bemerkt man bereits in Fig. 2, und zwar an den helleren Streifen in der dunklen Partie. Die unteren Enden der Pigmentzellen haben also die Stelle, wo die Wände sich zu verdicken beginnen, bereits erreicht und die Linie *bb* (Fig. *C*) zum Theil schon überschritten. In den folgenden Stadien (Fig. 3, 4, 5, 6) treten dann die Wände sehr deutlich hervor.

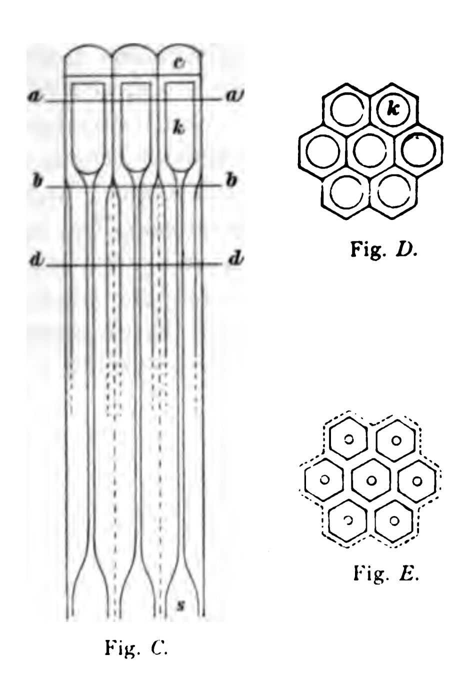



Fig. *C*. Fig. *D*. Fig. *E*.

Zu erklären bleibt noch, wesshalb die Facetten in Fig. 7 wieder als Kreise erscheinen. Betrachtet man die schon oben erwähnten Figuren 15, 28, 29, 30 und 31 der Exner'schen Arbeit und vergleicht die Länge der Pigmentzellen in der Lichtstellung mit ihrer Länge in der Dunkelstellung, so fällt in die Augen, dass erstere merklich grösser ist, wie dies auch in

Fig. *A* und *B* zum Ausdruck gebracht ist. Die Pigmentzellen müssen also in der Dunkelstellung entweder dicker sein auf Kosten ihrer Länge, oder sie müssen sich knäuelartig zusammengelegt oder gefaltet haben; vielleicht ist beides der Fall. Fangen sie nun unter dem Einflusse des Lichtes an sich zu strecken oder auseinanderzufalten, so wird zunächst ein gewisses Drängen und Schieben entstehen, sie können nicht sofort wohlgeordnet um die fadenförmigen Ausläufer der Sehstäbe gruppirt sein. Es wird, von oben gesehen, der Eindruck hervorgerufen, als wenn das Pigment den sechseckigen Querschnitt der Facette ausfüllte. Erst wenn der Process sich seinem Ende nähert, wenn die Zellen sich gestreckt oder auseinandergefaltet haben, können sie sich in regelmässiger Figur um die Ausläufer der Sehstäbe lagern und machen nun, von oben gesehen, den Eindruck eines centralen, runden, schwarzen Flecks. Es sei noch bemerkt, dass die Ausläufer der Sehstäbe bei der Pigmentwanderung augenscheinlich einen wichtigen mechanischen Zweck zu erfüllen haben. Sie hindern nämlich das Pigment daran, sich zwischen Krystallkegel und Sehstab zu schieben. Ich kann allerdings nicht unerwähnt lassen, dass in einzelnen Fällen, wie z. B. beim Leuchtkäferchen *(Lampyris splendidula)*, dessen Augen auch Pigmentverschiebung zeigen, die fadenförmigen Ausläufer der Sehstäbe fehlen (Nr. 1. S. 91).

Der ganze Process der geschilderten Wanderung des Pigmentes aus der Dunkelstellung in die Lichtstellung verläuft, wie es auch Exner angibt, in ungefähr einer halben Stunde. Die in Fig. 1—5 dargestellten Veränderungen erfordern etwa 5—10 Minuten Zeit, die bis zum Endstadium vor sich gehenden dann noch 20—25 Minuten. Überhaupt verändert sich das Auge im Anfange viel schneller als gegen das Ende des Processes, und wenn man es nicht sehr schnell unter das Mikroskop bringt, bekommt man das in Fig. 1 wiedergegebene Bild nicht mehr zu Gesicht.

Beim Entwerfen der Figuren benützte ich ein Instrument von Leitz, Objectiv 3, Ocular III bei ausgezogenem Tubus. Die Beobachtungen wurden bei klarem Wetter um die Mittagszeit gemacht, weil da die Sonne das Auge gut beleuchtete; anderenfalls sind die Details schwer wahrzunehmen.

Da es meine Absicht war, die Pigmentverschiebung bei einer bestimmten Nachtschmetterlingsart möglichst genau zu beobachten, und da man, um alle Einzelheiten zu erkennen und getreu wiederzugeben, den Process sich sehr häufig abspielen lassen muss, so wählte ich als Versuchsthier die Pistoleneule und nur diese, da gerade sie mir in grösserer Zahl zu Gebote stand. Meine Beobachtungen gelten daher nur für diese eine Art. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass man in den Augen der anderen Nachtschmetterlinge in der Hauptsache wenn nicht genau dieselben, so doch ähnliche Veränderungen beobachten wird.

Man kann die Thatsache der Pigmentverschiebung zur Lösung einer in mehrfacher Hinsicht interessanten Frage benützen, der Frage nämlich, welche Strahlen des Spectrums von Thieren mit solchen Augen percipirt werden. Da die Pigmentverschiebung den Zweck hat, die in das Auge fallende Lichtmenge zu reguliren, damit das Thier einerseits nicht geblendet wird, anderseits bei schwacher Beleuchtung seine Umgebung noch sieht, so kann man als höchst wahrscheinlich annehmen, dass die verschiedenen Arten von Spectralstrahlen, welche eine Verschiebung des Pigments verursachen, vom Thiere auch percipirt werden, denn eine Pigmentverschiebung durch Strahlen, welche nicht wahrgenommen werden, wäre sinnlos. Es ergibt sich daraus eine — theoretisch wenigstens — sehr einfache Methode, um festzustellen, welche Strahlengattungen Lichtempfindungen hervorrufen. Man bringt das betreffende Insect oder den betreffenden Krebs in die verschiedenen Partien eines genügend intensiven Spectrums und beobachtet, in welchem derselben das Augenleuchten verschwindet.

Nach meinen zahlreichen, allerdings mit unzulänglichen Mitteln angestellten Versuchen scheint es, als ob ausser den uns sichtbaren Strahlen auch Ultraroth, das wir bekanntlich nicht sehen, eine Pigmentverschiebung bei *Plusia gamma* verursache, dass also auch ultrarothe Strahlen von diesem Thiere wahrgenommen werden. Zu einer weiteren und exacteren Untersuchung dieses Gegenstandes fehlten mir leider die nothwendigen Instrumente.

Um keine Fehlschlüsse zu begehen, ist bei diesen Untersuchungen die Beantwortung der Frage von Wichtigkeit, ob es ausser Licht keine Ursache für das Verschwinden des Augenleuchtens gibt, und ich machte da eine unerwartete Beobachtung. Ich war der Ansicht, dass man das Leuchten stets beobachten könnte, dass also das Pigment immer dicht unter der Cornea um die Krystallkegel gelagert bleibe, so lange das betreffende Thier nicht dem Einflusse des Lichtes ausgesetzt würde. Exner (Nr. 1, S. 66) anderseits glaubt in Hinblick auf Beobachtungen, welche E. Fick am Netzhautpigment des Frosches gemacht hat (Nr. 8), dass bei andauernder Dunkelheit eine mittlere Pigmentstellung eintreten werde. Ich beobachtete nun weder das eine noch das andere, sondern fand, dass in den Augen von Nachtschmetterlingen, die beständig im Dunkeln gehalten werden, das Pigment sich periodisch einmal nach der einen Richtung, dann nach der anderen Richtung verschiebt. Ob und wie sich das Pigment verschoben hat, bemerkt man am Leuchten oder Nichtleuchten der Augen, wenn man sie belichtet. Man muss allerdings darauf bedacht sein, dass diese Belichtung nur kurze Zeit dauert und nicht zu stark ist, damit durch sie keine Pigmentverschiebung verursacht wird. Dies ist aber nur dann durchzuführen, wenn man das Insect in einer bestimmten Stellung fixirt, so dass man beim Öffnen der Schachtel oder des Kastens sofort weiss, wo sich die Augen befinden. Ich klemmte desshalb die Flügel des Schmetterlings zwischen je zwei Korkplättchen ein, die ich an einer grösseren und dickeren Korkplatte, auf welcher das Thier sass, befestigte. Ferner ist es nöthig, den Schmetterling längere Zeit am Leben zu erhalten. Ich erreichte dies nach manchem misslungenen Versuch dadurch, dass ich ihm ein Schälchen mit Zuckerwasser, das von Zeit zu Zeit erneuert wurde, vorsetzte, und zwar derart, dass, wenn er den Rüssel aufrollte, derselbe gerade in das Zuckerwasser eintauchte. Auf diese Weise gelang es mir, zwei Thiere mehrere Wochen hindurch am Leben zu erhalten, und ich beobachtete in der That verschiedene Male, wie sie ihren Rüssel in das Wasser eintauchten.

Meine Absicht, die Augen — wenigstens während des Tages — in regelmässigen kurzen Zeitabschnitten, alle halbe Stunde oder alle Stunde, zu betrachten, konnte ich leider nicht durchführen, im Übrigen habe ich aber möglichst gleiche Zeiträume eingehalten.

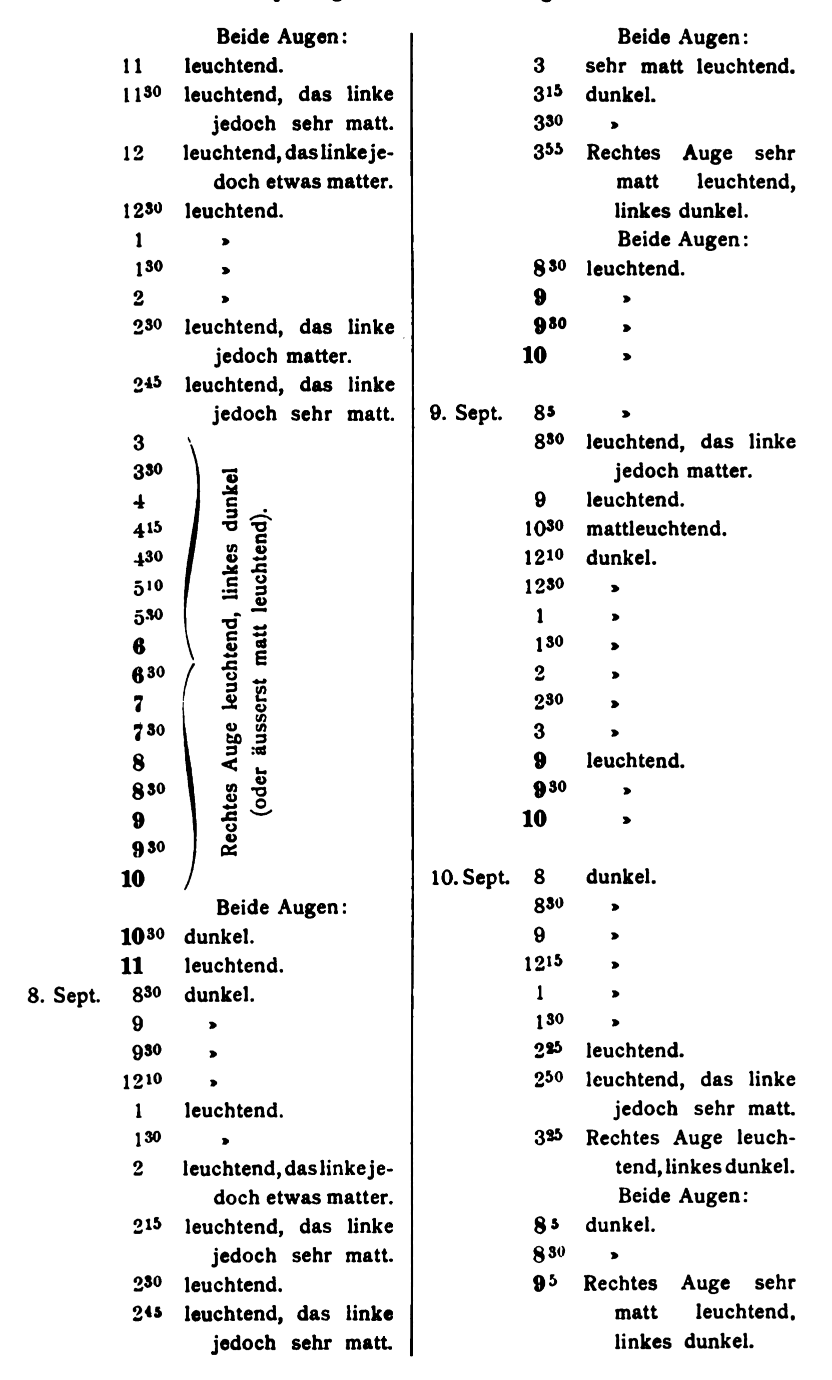
Die beiden Noctuinen, die ich verwandte, waren der Pistoleneule an Gestalt und Grösse sehr ähnlich, in der Zeichnung aber etwas von ihr verschieden. Nach dem Versuche waren sie zu lädirt, um noch bestimmt werden zu können.

Im Nachfolgenden gebe ich die beiden Beobachtungsreihen, die ich erhielt, genau so wieder, wie ich sie aufgezeichnet habe. Die Beobachtungen wurden im Monate September gemacht. Die erste senkrechte Columne gibt das Datum, die zweite die Zeit an; die Nachtzeit, von 6 Uhr an gerechnet, ist durch fette Ziffern gekennzeichnet.

## Erste Beobachtungsreihe.

(Erstes Thier.)

| | | Beide Augen: |
|---|---|---|
| 2. Sept. | **9** | leuchtend. |
| 3. Sept. | 8 | dunkel. |
| | 5 | leuchtend. |
| | **6** | » |
| | **$7^{45}$** | » |
| | **$9^{15}$** | » |
| | **10** | » |
| 4. Sept. | $8^{15}$ | dunkel. |
| | $12^{45}$ | leuchtend. |
| | $1^{40}$ | mattleuchtend. |
| | $2^{15}$ | leuchtend. |
| | **8** | » |
| | **9** | » |
| | **$10^{30}$** | » |
| 5. Sept. | $8^{20}$ | dunkel. |
| | $9^{20}$ | leuchtend. |
| | 12 | » |
| | $1^{30}$ | » |
| | 4 | leuchtend, das linke Auge jedoch matt. |
| | **$7^{30}$** | leuchtend. |
| | **$8^{55}$** | leuchtend. |
| | **10** | » |
| 6. Sept. | 8 | dunkel. |
| | $9^{5}$ | » |
| | $12^{30}$ | leuchtend. |
| | $2^{5}$ | » |
| | $3^{30}$ | » |
| | $4^{10}$ | » |
| | **7** | » |
| | **9** | dunkel. |
| | **$10^{5}$** | » |
| | **$10^{50}$** | » |
| 7. Sept. | $7^{45}$ | » |
| | $8^{30}$ | leuchtend. |
| | 9 | leuchtend, das linke jedoch sehr matt. |
| | $9^{30}$ | leuchtend, das linke jedoch sehr matt. |
| | 10 | leuchtend, das linke jedoch sehr matt. |
| | $10^{35}$ | leuchtend. |



| | | |
|---|---|---|
| | | Beide Augen: |
| | 11 | leuchtend. |
| | $11^{30}$ | leuchtend, das linke jedoch sehr matt. |
| | 12 | leuchtend, das linke jedoch etwas matter. |
| | $12^{30}$ | leuchtend. |
| | 1 | » |
| | $1^{30}$ | » |
| | 2 | » |
| | $2^{30}$ | leuchtend, das linke jedoch matter. |
| | $2^{45}$ | leuchtend, das linke jedoch sehr matt. |
| | 3 | Rechtes Auge leuchtend, linkes dunkel (oder äusserst matt leuchtend). |
| | $3^{30}$ | |
| | 4 | |
| | $4^{15}$ | |
| | $4^{30}$ | |
| | $5^{10}$ | |
| | $5^{30}$ | |
| | 6 | |
| | $6^{30}$ | |
| | 7 | |
| | $7^{30}$ | |
| | 8 | |
| | $8^{30}$ | |
| | 9 | |
| | $9^{30}$ | |
| | 10 | |
| | | Beide Augen: |
| | $10^{30}$ | dunkel. |
| | 11 | leuchtend. |
| 8. Sept. | $8^{30}$ | dunkel. |
| | 9 | » |
| | $9^{30}$ | » |
| | $12^{10}$ | » |
| | 1 | leuchtend. |
| | $1^{30}$ | » |
| | 2 | leuchtend, das linke jedoch etwas matter. |
| | $2^{15}$ | leuchtend, das linke jedoch sehr matt. |
| | $2^{30}$ | leuchtend. |
| | $2^{45}$ | leuchtend, das linke jedoch sehr matt. |
| | | Beide Augen: |
| | 3 | sehr matt leuchtend. |
| | $3^{15}$ | dunkel. |
| | $3^{30}$ | » |
| | $3^{55}$ | Rechtes Auge sehr matt leuchtend, linkes dunkel. |
| | | Beide Augen: |
| | $8^{30}$ | leuchtend. |
| | 9 | » |
| | $9^{30}$ | » |
| | 10 | » |
| 9. Sept. | $8^{5}$ | » |
| | $8^{30}$ | leuchtend, das linke jedoch matter. |
| | 9 | leuchtend. |
| | $10^{30}$ | mattleuchtend. |
| | $12^{10}$ | dunkel. |
| | $12^{30}$ | » |
| | 1 | » |
| | $1^{30}$ | » |
| | 2 | » |
| | $2^{30}$ | » |
| | 3 | » |
| | 9 | leuchtend. |
| | $9^{30}$ | » |
| | 10 | » |
| 10. Sept. | 8 | dunkel. |
| | $8^{30}$ | » |
| | 9 | » |
| | $12^{15}$ | » |
| | 1 | » |
| | $1^{30}$ | » |
| | $2^{25}$ | leuchtend. |
| | $2^{50}$ | leuchtend, das linke jedoch sehr matt. |
| | $3^{25}$ | Rechtes Auge leuchtend, linkes dunkel. |
| | | Beide Augen: |
| | $8^{5}$ | dunkel. |
| | $8^{30}$ | » |
| | $9^{5}$ | Rechtes Auge sehr matt leuchtend, linkes dunkel. |

| | | |
|---|---|---|
| | $9^{30}$ | Rechtes Auge leuchtend, linkes sehr matt leuchtend. |
| | | Beide Augen: |
| | 10 | leuchtend. |
| 11. Sept. | $8^{5}$ | dunkel. |
| | $8^{35}$ | » |
| | $9^{5}$ | » |
| | $9^{30}$ | » |
| | $12^{30}$ | » |
| | 1 | » |
| | $1^{35}$ | leuchtend. |
| | 2 | » |
| | $3^{10}$ | Rechtes Auge leuchtend, linkes dunkel. |
| | | Beide Augen: |
| | $3^{30}$ | leuchtend. |
| | $7^{30}$ | » |
| | 8 | » |
| | $9^{20}$ | » |
| | 10 | » |
| 12 Sept. | 8 | dunkel. |
| | $8^{35}$ | » |
| | $9^{5}$ | leuchtend. |
| | $12^{10}$ | dunkel. |
| | $12^{30}$ | » |
| | 1 | sehr matt leuchtend (auf der unteren Seite etwas heller leuchtend). |
| | $1^{30}$ | matt leuchtend. |
| | 2 | leuchtend. |
| | $2^{30}$ | » |
| | 3 | » |
| | $3^{40}$ | » |
| | $6^{35}$ | » |
| | $7^{5}$ | » |
| | $7^{35}$ | » |
| | $8^{5}$ | » |
| | $8^{35}$ | » |
| | $9^{5}$ | » |
| | $9^{35}$ | » |
| | $10^{5}$ | » |
| | $11^{25}$ | » |

| | | |
|---|---|---|
| | | Beide Augen: |
| 13. Sept. | 8 | dunkel. |
| | $9^{20}$ | » |
| | $9^{45}$ | » |
| | 1 | » |
| | 2 | » |
| | 3 | » |
| | $3^{30}$ | » |
| | $6^{40}$ | » |
| | 8 | leuchtend. |
| | 9 | » |
| | $9^{45}$ | » |
| 14. Sept. | 8 | dunkel. |
| | $9^{27}$ | leuchtend. |

Hier schaltete ich folgenden Versuch ein: Ich nahm das Thier aus der Schachtel heraus und setzte es dem diffusen Tageslichte aus, um zu sehen, wie die Augen jetzt darauf reagirten. Ich beobachtete, dass dieselben bereits nach 4 Minuten dunkel waren.

| | | |
|---|---|---|
| | | Beide Augen: |
| | $9^{31}$ | dunkel (in Folge des Versuches). |
| | $9^{55}$ | dunkel. |
| | $10^{10}$ | » |
| | $10^{25}$ | » |
| | 11 | » |
| | $11^{30}$ | » |
| | 12 | » |
| | 1 | » |
| | 2 | » |
| | 3 | » |
| | 4 | » |
| | 5 | » |
| | 6 | » |
| | $7^{20}$ | » |
| | 8 | » |
| | 9 | » |
| | $10^{35}$ | » |
| 15. Sept. | $8^{30}$ | » |
| | 9 | » |
| | 12 | » |

Beide Augen:
1 dunkel.
2 »
3 »
$7^{10}$ »
$8^{15}$ leuchtend.
9 »
10 »

16. Sept. 8 dunkel.
9 »
$12^{45}$ »
$2^{20}$ »
$3^{45}$ leuchtend.
8 »
9 »
10 »

17. Sept. $7^{30}$ dunkel.
9 »
$12^{15}$ mattleuchtend.
$1^{15}$ leuchtend.
2 »
$3^{15}$ »
4 »
$7^{30}$ »
$8^{30}$ »
10 »

18. Sept. 8 dunkel.
9 »
12 »
$1^{30}$ mattleuchtend.
2 leuchtend.
3 leuchtend, das linke jedoch matt.
7 leuchtend, das linke jedoch matt.
8 leuchtend.
9 »
10 »

19. Sept. $7^{45}$ dunkel.
9 »
12 »
1 »

**sehr matt**
**linkes**

3 Rechtes Auge sehr matt leuchtend, linkes dunkel.
Beide Augen:
8 dunkel.
9 leuchtend.
10 »

20. Sept. 8 dunkel.
9 »
12 »
1 »
2 »
3 »
$7^{20}$ »
8 leuchtend.
9 »
10 »

21. Sept. 8 dunkel.
9 »
10 »
11 »
12 sehr matt leuchtend.
1 leuchtend.
2 »
3 »
4 »
5 »
6 »
7 »
8 »
9 mattleuchtend.
10 dunkel.

22. Sept. 8 »
9 »
12 »
1 »
2 »
3 »
$7^{30}$ leuchtend, das linke jedoch nur matt.
8 leuchtend, das linke jedoch nur matt.
9 leuchtend.
$10^{20}$ »

| | | Beide Augen: |
|---|---|---|
| 23. Sept. | 8 | dunkel. |
| | 9 | » |
| | 10 | » |
| | 11 | » |
| | 12 | » |
| | 1 | » |
| | 2 | » |
| | 3 | » |
| | 4 | » |
| | $4^{30}$ | » |
| | 7 | » |
| | 8 | » |
| | 9 | leuchtend. |
| | 10 | » |
| 24. Sept. | 8 | dunkel. |
| | 9 | » |
| | 12 | » |
| | 1 | » |
| | 2 | » |
| | 3 | » |
| | 7 | leuchtend. |
| | 8 | » |
| | (9 | dunkel. Das Thier lebte nichtmehr.) |

## Zweite Beobachtungsreihe.

(Zweites Thier.)

| | | Beide Augen: |
|---|---|---|
| 9. Sept. | $12^{10}$ | leuchtend. |
| | $12^{30}$ | » |
| | 1 | matter leuchtend. |
| | $1^{30}$ | dunkel. |
| | 2 | » |
| | $2^{30}$ | » |
| | 3 | » |
| | 9 | leuchtend. |
| | $9^{30}$ | » |
| | 10 | » |
| 10. Sept. | 8 | » |
| | $8^{30}$ | » |
| | 9 | » |
| | $12^{15}$ | » |
| | 1 | » |
| | $1^{30}$ | » |
| | $2^{25}$ | » |
| | $2^{50}$ | » |
| | $3^{25}$ | » |
| | $8^{5}$ | » |
| | $8^{30}$ | » |
| | $9^{5}$ | » |
| | $9^{30}$ | » |
| | 10 | » |
| 11. Sept. | $8^{5}$ | dunkel. |
| | $8^{35}$ | » |
| | $9^{5}$ | mattleuchtend. |
| | $9^{30}$ | leuchtend. |
| | $12^{30}$ | » |
| | 1 | » |
| | $1^{35}$ | » |
| | 2 | » |
| | $3^{10}$ | » |
| | $3^{30}$ | » |
| | $7^{30}$ | » |
| | 8 | » |
| | $9^{20}$ | » |
| | 10 | » |
| 12. Sept. | 8 | dunkel. |
| | $8^{35}$ | » |
| | $9^{5}$ | » |
| | $12^{10}$ | » |
| | $12^{30}$ | » |
| | 1 | sehr matt leuchtend, aber auf der Unterseite stark leuchtend. |
| | $1^{30}$ | leuchtend. |
| | 2 | » |
| | $2^{30}$ | » |
| | 3 | » |
| | $3^{40}$ | » |
| | $6^{35}$ | » |
| | $7^{5}$ | » |

| | | Beide Augen: |
|---|---|---|
| | $7^{35}$ | leuchtend. |
| | $8^{5}$ | » |
| | $8^{35}$ | » |
| | $9^{5}$ | » |
| | $9^{35}$ | » |
| | $10^{5}$ | » |
| | $11^{25}$ | » |
| 13. Sept. | 8 | dunkel. |
| | $9^{20}$ | leuchtend, das linke jedoch nur matt. |
| | $9^{15}$ | leuchtend. |
| | 1 | » |
| | 2 | » |
| | 3 | » |
| | $3^{30}$ | » |
| | $6^{40}$ | » |
| | 8 | » |
| | 9 | » |
| | $9^{45}$ | » |
| 14. Sept. | 8 | » |
| | $9^{30}$ | » |
| | $10^{30}$ | » |
| | 11 | » |
| | $11^{30}$ | » |
| | 12 | » |
| | 1 | » |
| | 2 | » |
| | 3 | » |
| | 4 | » |
| | 5 | » |
| | 6 | » |
| | 7 | mattleuchtend. |
| | 8 | dunkel. |
| | 9 | » |
| | $10^{35}$ | leuchtend. |
| 15. Sept. | $8^{30}$ | dunkel. |
| | 9 | » |
| | 12 | » |
| | 1 | » |
| | 2 | » |
| | 3 | » |
| | $7^{10}$ | leuchtend. |
| | $8^{15}$ | » |
| | 9 | » |
| | 10 | » |

| | | Beide Augen: |
|---|---|---|
| 16. Sept. | 8 | dunkel. |
| | 9 | » |
| | $12^{45}$ | » |
| | $2^{20}$ | » |
| | $3^{45}$ | » |
| | 8 | leuchtend. |
| | 9 | » |
| | 10 | » |
| 17. Sept. | $7^{30}$ | dunkel. |
| | 9 | » |
| | $12^{15}$ | mattleuchtend. |
| | $1^{15}$ | » |
| | 2 | dunkel. |
| | $3^{15}$ | » |
| | 4 | mattleuchtend. |
| | $7^{30}$ | leuchtend. |
| | $8^{30}$ | » |
| | 10 | » |
| 18. Sept. | 8 | dunkel. |
| | 9 | » |
| | 12 | » |
| | $1^{30}$ | » |
| | 2 | » |
| | 3 | » |
| | 7 | » |
| | 8 | » |
| | 9 | leuchtend. |
| | 10 | » |
| 19. Sept. | $7^{45}$ | dunkel. |
| | 9 | » |
| | 12 | » |
| | 1 | » |
| | 2 | » |
| | 3 | » |
| | 8 | Linkes Auge leuchtend, rechtes dunkel. |
| | | Beide Augen: |
| | 9 | leuchtend. |
| | 10 | » |
| 20. Sept. | (8 | dunkel. Die Augen blieben dunkel und ich bemerkte, dass das Thier **nicht** mehr lebte). |

Bevor ich zur Besprechung der beiden Beobachtungsreihen übergehe, möchte ich bemerken, dass die Schmetterlinge sich in einer gut schliessenden Schachtel befanden, die ihrerseits in einem verschlossenen Schranke stand. Ich konnte daher annehmen, dass durchaus kein Licht zu den Thieren drang; und wie man sieht, leuchteten die Augen sehr häufig am Tage um die Mittagszeit, wo Licht, welches etwa in die Schachtel fiel, die grösste Wirkung hätte haben müssen, so z. B. bei dem ersten Schmetterlinge am 4. September um $12^{45}$ und um $2^{45}$, am 5. September um 12 und $1^{30}$ u. s. f. Es konnte also auf die Thiere während des Abends, der Nacht und des frühen Morgens erst recht kein Licht einwirken, ganz davon abgesehen, dass um diese Zeit die Fensterläden geschlossen waren. Trotzdem waren sehr häufig gerade am Morgen bei der ersten Beobachtung (bei dem ersten Thiere am 3., 4., 5., 6., 7., 8., 10., 11., 12., 13., 14., 15., 16., 17., 18., 19., 20., 21., 22., 23. und 24. September, beim zweiten Thiere am 11., 12., 13., 15., 16., 17., 18 und 19. September) die Augen dunkel. Das Verschwinden des Leuchtens kann also hier nicht durch Licht bewirkt worden sein, weder durch Licht, welches etwa durch Spalten des Schrankes oder der Schachtel eindrang, noch durch das Licht, welches bei der letzten vorhergehenden Beobachtung auf das Auge fiel, da diese um 10 oder 11 Uhr des Abends stattfand, also zwischen ihr und der um etwa 8 Uhr morgens vorgenommenen Beobachtung ein Zeitraum von ungefähr zehn Stunden lag.

Dass das Beobachtungslicht zuweilen auf die Augen einwirkte, ist nicht unwahrscheinlich. Trotzdem glaube ich, dass das schwache Licht, welches ich anwandte, in der Regel keine Pigmentverschiebung verursachte, und schliesse dies daraus, dass, falls ich ein Leuchten der Augen verzeichnete, dieses Leuchten vielfach bei den folgenden, in den kurzen Zeiträumen von einer halben oder ganzen Stunde angestellten Beobachtungen noch in gleicher Stärke vorhanden war. So leuchteten z. B. die Augen des ersten Thieres am 3. September um 5, **6**, **$7^{45}$**, **$9^{15}$**, **10**, am 12. September um **$6^{35}$**, **$7^{5}$**, **$7^{35}$**, **$8^{5}$**, **$8^{35}$**, **$9^{5}$**, **$9^{35}$**, **$10^{5}$**, **$11^{25}$**. Hätte das Beobachtungslicht am 3. September um 5 oder am 12. September um **$6^{35}$** eine Pigmentverschiebung bewirkt, so

hätte ich es bei den folgenden Beobachtungen bis **10** beziehungsweise **11**$^{25}$ wenigstens am matteren Glanze der Augen bemerken müssen.

Andererseits aber will ich nicht bestreiten, dass das Beobachtungslicht zuweilen in der That auf die Augen der Insecten einwirkte. So notirte ich bei dem ersten Thiere am 4. September:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $12^{45}$ | beide | Augen | leuchtend, |
| $1^{40}$ | » | » | mattleuchtend, |
| $2^{45}$ | » | » | leuchtend, |
| **8** | » | » | leuchtend, |
| **9** | » | » | leuchtend, |
| **10**$^{30}$ | » | » | leuchtend. |

Das matte Leuchten der Augen um $1^{40}$ führe ich auf nicht genügend schwaches Licht bei der Beobachtung um $12^{45}$ zurück. Überhaupt bin ich geneigt, eine Einwirkung des Beobachtungslichtes dort anzunehmen, wo zwischen einem fortlaufenden Leuchten der Augen ein matteres Leuchten oder ein völliges Dunkelwerden auf kurze Zeit eingeschaltet ist. Auch dort, wo das eine Auge leuchtet und das andere matter oder gar nicht leuchtet, sowie wenn verschiedene Theile der Augen verschiedenen Glanz zeigen, möchte ich eine Einwirkung des Beobachtungslichtes auf das matter leuchtende oder dunkle Auge und den matter leuchtenden oder dunklen Theil annehmen, da ich mir diese Erscheinung sonst nicht erklären kann. Etwas anderes ist es, wenn beim Übergange aus der Lichtstellung in die Dunkelstellung und umgekehrt beide Augen oder Theile derselben ein nicht gleich starkes Leuchten aufweisen, da nicht zu erwarten ist, dass die Pigmentzellen der einzelnen Facetten sich hierbei in genau gleichem Tempo verschieben.

Unter Berücksichtigung des Beobachtungslichtes als Fehlerquelle geht aus den beiden Versuchsreihen klar hervor, dass nicht allein bei wechselnder Beleuchtung, sondern auch bei anhaltender Dunkelheit Pigmentverschiebungen im Facettenauge stattfinden.

Was ist nun die Ursache dieser eigenthümlichen Erscheinung, welche, wie schon erwähnt, weder Exner noch ich selbst vermuthet hatte?

Exner fand beim Flusskrebs *(Astacus)* die Augen zuweilen nicht leuchtend, wenn er sie leuchtend erwartet hatte und bringt es mit dem Befinden des Krebses in Zusammenhang (Nr. 1, S. 158), zumal, da er beobachtet hatte, dass matte, dem Absterben nahe Thiere keine Pigmentverschiebung mehr zeigten (Nr. 1, S. 67, S. 107, S. 147). Bei meinen Versuchsthieren kann ich dies jedoch nicht annehmen. Das Leuchten und Nichtleuchten der Augen kehrt zu regelmässig wieder und ist zu scharf von einander getrennt, als dass es als ein Ausdruck des wechselnden Gesundheitszustandes der Thiere gelten könnte. Einfacher und natürlicher erklärt sich meines Erachtens in unserem Falle das Nichtleuchten der Augen durch die Annahme, dass es sich um eine den Schlaf der Thiere begleitende Erscheinung handelt, ohne dass ich damit leugnen will, dass auch der Gesundheitszustand der Thiere mitspricht und dass gerade bei Krebsen dieser Factor von wesentlichem Einflusse auf die Pigmentstellung ist. Die Annahme, dass auch die Arthropoden schlafen, hat ja nichts Auffälliges; im Gegentheil wäre es merkwürdig, wenn Thiere, wie die Schmetterlinge, mit wohl ausgebildetem Nervensystem und lebhaften Bewegungen nie ein Schlafbedürfniss hätten. Nun fliegen die Nachtfalter, von wenigen Ausnahmen abgesehen, nur des Nachts umher, während sie am Tage sich ruhig verhalten. Wenn diese Thiere also überhaupt schlafen, so wird es vorwiegend am Tage geschehen, wo ihre Augen nicht leuchten. Es besteht also normaler Weise zwischen dem Schlafzustande der Thiere und der Lage des Pigmentes ein — allerdings äusserlicher — Zusammenhang, insofern als die Thiere nur oder hauptsächlich dann schlafen, wenn ihre Augen nicht leuchten. Von diesem rein äusserlichen Zusammenhange gelangt man aber zu einer inneren Beziehung durch die Beachtung des Umstandes, dass die Pigmentlage des nichtleuchtenden Auges viel weniger Licht eindringen lässt, als die Pigmentlage des leuchtenden Auges, dass also im ersten Falle ein Theil der den Schlaf verhindernden und störenden Ursachen beseitigt oder abgeschwächt wird. Es ist somit wohl denkbar, dass sich ein innerer Zusammenhang zwischen dem Bewusstseinszustand des Nachtschmetterlings und der Pigmentlage in seinem Auge derart ausgebildet hat,

dass beim Erlöschen des Bewusstseins, beim Einschlafen des Insectes das Irispigment sich nach dem Hintergrunde des Auges verschiebt, einerlei ob sich das Thier im Hellen oder ausnahmsweise im Dunklen befindet. Auch beim Menschen schliessen sich ja in analoger Weise beim Einschlafen stets die Augenlider, einerlei ob er sich in einem hellen Raume befindet oder in einem völlig dunklen, wo kein Lichtreiz seinen Schlaf stört.

II.

Die Thatsache, dass das Facettenauge vieler Insecten und Krebse eine Vorrichtung besitzt, um die in dasselbe fallende Lichtmenge zu regeln, sie zu vermehren bei schwacher und zu vermindern bei starker Beleuchtung, macht uns dieses Auge vertrauter, da auch das unsrige einen Lichtregulirungsapparat besitzt. Man kann darnach nicht zweifeln, dass mit der Vermehrung der in ein Facettenauge fallenden Lichtmenge genau wie bei uns die Helligkeitsempfindung des Insects oder Krebses zunimmt und dass es ein Lichtmaximum gibt, bei dessen Überschreitung eine kürzer oder länger dauernde Herabsetzung der Lichtempfindlichkeit des Auges eintritt, die sich dem Thiere als Blendungserscheinung kund gibt.

Um so auffallender ist die Beobachtung, dass viele Insecten, z. B. Tagfalter, Libellen, Fliegen, welche keine unseren Lidern vergleichbare, das Licht momentan und gut abblendende Schutzvorrichtung besitzen, sich — und zwar vielfach mit Vorliebe — im grellen Sonnenlichte tummeln, ohne geblendet zu werden oder von ihrer Sehschärfe merkbar etwas einzubüssen. »Die Insecten«, sagt Notthaft (Nr. 4, S. 98 und 99), welcher meines Wissens der erste war, der auf das Auffallende dieser Erscheinung aufmerksam machte, »zeigen sich bekanntlich zum grössten Theile in ihrer vollen Lebensthätigkeit fast nur bei ruhigem, klarem Wetter und hellem Sonnenscheine. Sie werden also von dem mit sommerlicher Kraft und in ungeminderter Fülle herabströmenden Sonnenstrahlen fortwährend beschienen, während des Fluges sowohl, als wenn sie auf ler, was manche besonders zu lieben scheinen, auf steinigen, gänzlich schattenlosen und das

Sonnenlicht grell reflectirenden Stellen des Erdbodens ruhen... Nun beherrscht das Facettenauge bekanntlich fast immer ein ausgedehntes Gesichtsfeld, mitunter beinahe den ganzen Horizont, so dass die Sonnenscheibe wenigstens sehr häufig mit unter der Zahl der den Gesichtskreis erfüllenden Gegenstände gehören wird... Es ist ferner zu erwähnen, dass viele Insecten, die Libellen z. B., deren Kopf sozusagen fast ganz Auge ist, manche Tagfalter, und andere mit grossen, wohlentwickelten, stark kugelig vorspringenden Sehorganen ausgestattete Gattungen mehr auf Pflanzen oder dem Erdboden sitzend und dem heissesten Sonnenbrande mit Behagen sich aussetzend, oft längere Zeit, mehrere Minuten hindurch sich völlig unbeweglich verhalten, sei es aus Ermattung und um sich völlig ungestört der Ruhe hinzugeben, sei es um räuberisch auf Beute zu lauern.. Wenn nun die Sonnenscheibe, wie es immer bei Weitem das Wahrscheinlichste ist, in der That in dem Gesichtsfeld des Thieres mit enthalten ist, so muss sie, da das Auge ja seine Lage nicht ändert, so lange jenes stille sitzt, längere Zeit unausgesetzt einen und denselben Theil der Retina treffen.«

Dieser eigenthümlichen Erscheinung, welche mit der Empfindlichkeit des Facettenauges für Helligkeitsabstufungen, wie sie die Thatsache der Pigmentverschiebung bekundet, in keinem Einklang zu stehen scheint, bin ich nachgegangen und werde im Folgenden zeigen, wie sie sich auf natürliche Weise erklärt.

Der einzige, welcher meines Wissens bis jetzt eine Erklärung zu geben versucht hat, weshalb die im Sonnenscheine umherfliegenden Insecten nicht geblendet werden, ist Notthaft (Nr. 4). Seine Hypothese wurde jedoch von Exner als unhaltbar zurückgewiesen (Nr. 3).

Am ehesten ist man geneigt, die auffallende Thatsache dadurch zu erklären, dass eine einzelne Facette eine bedeutend kleinere Oberfläche besitzt, als das menschliche Auge, dass also von der Sonne auch eine bedeutend geringere Lichtmenge auf den Sehstab eines Facettenauges fällt als auf einen Sehstab des menschlichen Auges. So einleuchtend diese Erklärung auf den ersten Blick erscheinen mag, so ist sie doch nicht richtig.

Blicke ich nämlich in die Sonne, so entsteht auf der Netzhaut meines Auges ein Bild derselben, welches sich über eine bestimmte, ziemlich grosse Anzahl von Sehstäbchen, etwa 27000 nach Notthaft (Nr. 4, S. 99) erstreckt. (Der Einfachheit wegen verstehe ich hier und im Folgenden unter den Sehstäben oder -stäbchen auch die Zapfen.) Die gesammte von der Sonne in mein Auge geworfene Lichtmenge vertheilt sich demnach über diese Sehstäbchen, und jedes einzelne erhält nur den etwa 27000. Theil. Diese Lichtmenge kann ich nun verringern, indem ich statt mit blossem Auge durch kleine Öffnungen in die Sonne blicke. Wähle ich diese Öffnungen kleiner und kleiner, so wird auch die in mein Auge fallende Lichtmenge immer geringer, und endlich muss ich offenbar zu einer so kleinen Öffnung gelangen, dass ich längere Zeit in die Sonne blicken kann, ohne Blendungserscheinungen zu bekommen. Diese Öffnung nenne ich die »Grenzöffnung«, da sie auf der Grenze steht zwischen den Öffnungen, durch welche die Sonne mich blendet und denen, durch welche sie mich nicht blendet. Der Radius dieser als kreisrund angenommenen Öffnung beträgt, worauf ich unten noch näher zu sprechen komme, 0·0165 *mm* bis 0·029 *mm*, die Fläche der Grenzöffnung also rund 0·0009 $mm^2$ bis 0·0026 $mm^2$. Die Breite einer Facette andererseits ergibt sich nach den von Notthaft (Nr. 4, S. 49—51) an über 80 Insecten vorgenommenen Messungen zu 0·016 *mm* bis 0·051 *mm*, gemessen von einer Seite der sechseckigen Facette quer zu der ihr parallel laufenden gegenüberliegenden. (Von der exorbitant grossen Facette von *Cerambyx heros* mit einer Breite von 0·094 *mm* sehe ich ab.) Die Oberfläche einer Facette beträgt also rund 0·0002 $mm^2$ bis 0·0023 $mm^2$. Dieselbe (im Mittel 0·0012 $mm^2$) ist also von der Grenzöffnung (im Mittel 0·0017 $mm^2$) wenig verschieden. Demnach ist auch die Lichtmenge, welche die Sonne durch beide hindurchsendet, ziemlich dieselbe, aber — und dies ist zu beachten — die Lichtmenge, welche durch die Grenzöffnung in mein Auge fällt, vertheilt sich über etwa 27000 Sehstäbe, jeder Sehstab erhält also nur einen sehr geringen Bruchtheil, während die Lichtmenge, welche die Sonne in ein Facettenglied sendet, voll und ganz auf den darin befindlichen, als physiologische Einheit anzu-

sehenden Sehstab fällt. Das Insect müsste daher durch diese Lichtmenge, welche bei mir keine Blendungserscheinungen mehr hervorruft, noch geblendet werden, wenn wir die zwar naheliegende, aber unberechtigte, durch nichts bewiesene Voraussetzung machen, dass die Lichtempfindlichkeit seines Auges genau dieselbe ist, wie die des menschlichen Auges. Es gibt aber keine Thatsache, die dagegen spricht, dass die Lichtempfindlichkeit des Insectenauges eine viel geringere ist, dass sie sich nicht bis zu dem Grade entwickelt hat oder hat entwickeln können wie im menschlichen Auge. Es ist sehr wohl denkbar, dass die photochemischen Processe im Facettenauge zu ihrer Auslösung einer grösseren Lichtmenge bedürfen als in meinem Auge, die lichtempfindlichen Substanzen in jenem schlechter auf Licht reagiren als in diesem. Nehmen wir aber an, die Lichtempfindlichkeit wäre in beiden einmal die gleiche gewesen, so hätte die blendende Sonne offenbar bald eine Abstumpfung des Insectenauges herbeiführen müssen. Wir sehen uns also zu der Annahme gedrängt, zu welcher bereits Plateau (Nr. 5, S. 10) auf Grund seiner Versuche über die Sehschärfe der Insecten gelangt ist, dass die Lichtempfindlichkeit des Facettenauges eine geringere ist als die unseres Auges, dass die einen Sehstab des ersteren treffende Lichtmenge eine geringere Helligkeitsempfindung hervorruft als die gleiche einen Sehstab des letzteren treffende Lichtmenge. Obwohl daher die Sonne eine erheblich grössere Lichtmenge auf einen Sehstab des Facettenauges als durch die Grenzöffnung auf einen Sehstab meines Auges wirft, so tritt, wie wir annehmen müssen, bei dem Insect infolge seiner geringeren Lichtempfindlichkeit doch keine Blendungserscheinung ein, dasselbe wird von der Sonne keine grössere Helligkeitsempfindung erhalten, sie in keiner grösseren Helligkeit erblicken, als wie ich sie durch die Grenzöffnung sehe. Wohl wäre es möglich, dass das Thier die Sonne in einer noch geringeren Helligkeit erblickte, als wie ich sie durch die Grenzöffnung sehe. Zu einer solchen Annahme liegt jedoch kein Grund vor; im Gegentheil steht es im Einklange mit der in der Natur herrschenden Zweckmässigkeit, dass die sehr geringe Lichtempfindlichkeit seines Auges wenigstens so gross ist, wie es die Sonne überhaupt zulässt. Folglich nehmen

wir als das Wahrscheinlichste an, dass die Helligkeit, in welcher das Insect die Sonne erblickt, dieselbe ist, wie die, in welcher ich die Sonne durch die Grenzöffnung erblicke. (Es würde übrigens an der Art und Weise der folgenden Betrachtungen wenig ändern, wenn man dem Insect — allerdings nur bis zu einem gewissem Grade — eine noch geringere Lichtempfindlichkeit zuschriebe.)

Was die Grösse der Grenzöffnung betrifft, so fand ich sie auf die Weise, dass ich in sehr dünnem Kupferblech mit einer feinen Nadel eine Anzahl kleiner runder Öffnungen herstellte, deren Durchmesser ich unter dem Mikroskope mit Hilfe des Mikrometers mass. Als ich durch diese Öffnungen, mit der grössten beginnend, zu wiederholten Malen die Sonne betrachtete, fand ich,

1. dass ich geblendet wurde bei Öffnungen mit einem Radius von

0·0665 *mm*
0·0585 »
0·0415 »
0·0375 »
0·0325 »
0·0290 »
0·0265 »
0·0215 »

2. dass ich zwar nicht im ersten Augenblicke, aber bei längerer Betrachtung der Sonne geblendet wurde oder wenigstens das Licht der Sonne unangenehm empfand bei Öffnungen mit einem Radius von

0·0290 *mm*
0·0265 »
0·0215 »
0·0210 »
0·0200 »

3. dass ich nicht geblendet wurde, auch wenn ich die Sonne längere Zeit betrachtete, bei Öffnungen mit einem Radius von

0·0165 *mm*
0·0135 »
0·0110 »
0·0100 »

**Wie man bemerkt, befinden sich die Grössen 0·0290 *mm*, 0·0265 *mm* und 0·0215 *mm* in der ersten und zweiten Rubrik. Es rührt dies daher, dass ich die Sonne zu wiederholten Malen betrachtete und bei den drei genannten Öffnungen nicht jedesmal denselben Eindruck erhielt. Eine scharfe Grenze zwischen den drei Rubriken darf man überhaupt nicht erwarten. Jedenfalls bewegt sich aber der Radius der Grenzöffnung (wenigstens für mein Auge) zwischen den Grössen 0·0165 *mm* und 0·029 *mm*. Der Einfachheit der Darstellung wegen empfiehlt es sich, der folgenden Untersuchung eine bestimmte Grenzöffnung zugrunde zu legen. Ich wähle 0·0165 *mm*, also die kleinste der in Betracht kommenden Grössen als Radius der Grenzöffnung und werde später auf die anderen Grössen zu sprechen kommen, um zu untersuchen, inwiefern sie etwa die sich ergebenden Resultate abändern.**

Betrachte ich nun durch die Grenzöffnung nicht die Sonne, sondern die anderen Gegenstände um mich herum, so erscheinen mir dieselben — vielleicht von grossen, weissen, von der Sonne gut beleuchteten Flächen abgesehen — völlig dunkel, ich kann meine Umgebung nicht erkennen, und es drängt sich daher die Frage auf, wie das Insect bei der geringen Lichtempfindlichkeit seines Auges, die wir annehmen mussten, überhaupt sehen kann.

Zur Beantwortung derselben, zur Lösung dieser uns im Folgenden beschäftigenden Schwierigkeit habe ich zunächst zwei Begriffe zu definiren, nämlich den des »Elementarsehfeldes« und den des »Sehfeldwinkels«. Der erste Begriff ist bereits von Notthaft (Nr. 4, S. 43) erklärt und benützt worden. Die Gesammtheit derjenigen leuchtenden Punkte, welche Strahlen auf den Sehstab eines einzelnen Facettengliedes senden, so dass dieselben zur Perception gelangen, ist das »Elementarsehfeld« dieses Facettengliedes. Damit ist gesagt, dass alle diejenigen leuchtenden Punkte, welche nicht im Elementarsehfelde eines Facettengliedes liegen, auch kein Licht auf den

Sehstab desselben senden. Denkt man sich vor dem Facettenauge senkrecht zur Axe eines Facettengliedes eine leuchtende Fläche, so stellt das Elementarsehfeld des Facettengliedes auf dieser Fläche aller Wahrscheinlichkeit nach einen Kreis oder ein Sechseck dar. Für die folgende Betrachtung ist seine Gestalt ohne Belang, doch nehme ich der Einfachheit der Darstellung wegen an, es sei ein Kreis. Zieht man von den Enden eines Durchmessers eines solchen Kreises zwei Linien nach dem betreffenden Facettengliede, so schliessen dieselben einen Winkel ein; diesen Winkel nenne ich den »Winkel des Elementarsehfeldes« oder den »Sehfeldswinkel«.

Betrüge letzterer gerade 32 Minuten und wäre ein Facettenglied derart auf die Sonne gerichtet, dass seine Axe durch den Mittelpunkt derselben ginge, so würde sie das Elementarsehfeld dieses Facettengliedes genau ausfüllen, denn zieht man von einem Punkte der Erde zwei Linien nach den Enden eines Durchmessers der Sonnenscheibe, so schliessen dieselben (im Mittel) einen Winkel von 32′ ein. Was die Helligkeit betrifft, in der dann das Insect (mit diesem Facettengliede) die Sonne erblickt, so wiederhole ich, dass sie nach unserer Annahme dieselbe ist, wie die, in welcher ich die Sonne durch die Grenzöffnung erblicke. Nehmen wir nun an, der Sehfeldswinkel würde grösser, stiege z. B. auf 10° oder 20°, so würde dem Insect die Sonne doch in keiner grösseren Helligkeit erscheinen, da die Lichtmenge, welche die Sonne auf den Sehstab des Facettengliedes sendet, nicht wächst. Anders aber verhält es sich, wenn das Facettenglied auf eine leuchtende Fläche gerichtet ist, welche grösser ist als die Sonnenscheibe. Dann müssen, wenn der Sehfeldswinkel, also auch das Elementarsehfeld und somit auch der Kreis, der durch das Elementarsehfeld auf der leuchtenden Fläche repräsentirt wird, wächst, auch mehr Lichtstrahlen von der Fläche auf den Sehstab fallen, die Fläche muss dem Insect heller erscheinen als bei einem Sehfeldswinkel von 32′. Denken wir uns nun die Fläche von sehr geringer Leuchtkraft, so dass sie dem Insect bei einem Sehfeldswinkel von 32′ völlig dunkel erscheint, so ist es möglich, dass, wenn der Sehfeldswinkel grösser und grösser wird, ein Moment kommt, wo das Thier

anfängt, mit diesem Facettengliede die Fläche trotz ihrer schwachen Leuchtkraft zu erblicken. Was für dieses Facettenglied gilt, gilt natürlich für jedes Facettenglied. Der Weg zur Lösung der oben aufgeworfenen Frage liegt also offen. Es nimmt bei wachsendem Sehfeldswinkel die Helligkeit der Umgebung, nicht aber die Helligkeit der Sonne für das Insect zu, und wir können es uns als möglich vorstellen, dass es bei einer bestimmten Grösse des Sehfeldswinkels seine Umgebung in hinreichender Helligkeit erblickt.

Es bleibt jedoch ein Bedenken, nämlich das, ob nicht dieser Sehfeldswinkel einen so ausserordentlich hohen Werth besitzen muss, dass das Thier die Gegenstände zwar in hinreichender Helligkeit, aber, da die Sehschärfe mit wachsendem Sehfeldswinkel sinkt, in nicht genügender Deutlichkeit erblickt. Bei einem Sehfeldswinkel von z. B. 90° würde das Insect die Umgebung schon in sehr geringer Entfernung wohl schwerlich anders, denn als eine gleichmässige helle Fläche erblicken, von einer Unterscheidung der Gegenstände wäre keine Rede mehr. Um dieses Bedenken zu beseitigen, werde ich im Folgenden festzustellen versuchen, in welchem Grade mit dem Wachsen des Sehfeldswinkels die Helligkeit der Umgebung für ein Insect zunimmt. Ich werde, da mir die Umgebung in sehr verschiedener Helligkeit erscheint, je nach der Grösse der Öffnung, durch welche ich sie betrachte, zu berechnen versuchen, wie gross die Öffnungen sein müssen, durch welche ich die Gegenstände um mich herum in derjenigen Helligkeit erblicke, in der sie das Insect bei einem Sehfeldswinkel von 1°, 2°, 3°, 4° u. s. w. sieht. Stelle ich mir diese Öffnungen her, so werde ich unter ihnen eine finden, durch welche mir die Umgebung, wenn auch nicht so hell wie mit blossem Auge, so doch in noch genügender Helligkeit erscheint. Der Sehfeldswinkel, welcher dieser Öffnung entspricht, ist dann der kleinste, den ich bei dem Insect annehmen darf. Es wird sich zeigen, dass derselbe einen verhältnissmässig sehr niedrigen Werth besitzt.

Der Ausgangspunkt für die folgende Berechnung ist die wiederholt besprochene Annahme, dass die Lichtempfindlichkeit des Insectenauges eine derartige ist, dass das Thier die Sonne

in derselben Helligkeit erblickt, in welcher ich sie durch die Grenzöffnung sehe. Dabei ist vorausgesetzt, dass der Sehfeldswinkel nicht unter 32′ beträgt, das Elementarsehfeld also nicht kleiner ist als die scheinbare Grösse der Sonnenscheibe, und dass letztere völlig innerhalb des Elementarsehfeldes des auf sie gerichteten Facettengliedes liegt, oder wenn mehrere Facettenglieder auf sie gerichtet sind, was sehr leicht möglich ist, da bei grösserem Sehfeldswinkel die Elementarsehfelder benachbarter Facettenglieder theilweise übereinander fallen, innerhalb des Elementarsehfeldes jedes einzelnen. Mit denjenigen Facettengliedern, in deren Elementarsehfeld sich nur ein Theil der Sonne befindet (und dies gilt bei einem Sehfeldswinkel unter 32′ auch für das Facettenglied, welches genau auf die Sonne gerichtet ist, dessen Axe durch den Mittelpunkt der Sonnenscheibe geht), kann das Insect sie natürlich nicht in der genannten Helligkeit erblicken. Lassen wir den Sehfeldswinkel wachsen, so bleibt die Helligkeitsempfindung, welche das Thier von der Sonne empfängt, wie schon erwähnt, dieselbe, da die Lichtmenge, welche diese auf den Sehstab der auf sie gerichteten Facetten wirft, die gleiche bleibt. Genau genommen muss beim Grösserwerden des Sehfeldswinkels diese Helligkeitsempfindung allerdings etwas zunehmen, da dann ausser der Sonne sich auch ein mehr oder minder grosser, dieselbe umgebender Theil des Himmels im Elementarsehfeld befindet und Licht auf den Sehstab der betreffenden Facettenglieder sendet. Allein diese Lichtmenge ist im Verhältniss zu derjenigen der Sonne (und bei der Verstärkung einer Helligkeitsempfindung kommt es ja nur auf das Verhältniss der hinzutretenden Lichtmenge zur vorhandenen an) so gering, dass die Vermehrung der Helligkeitsempfindung auch bei sehr grossem Sehfeldswinkel sich schwerlich geltend machen dürfte. Man kann daher, ohne einen merklichen Fehler zu begehen, annehmen, dass das Insect auch bei sehr grossem Sehfeldswinkel die Sonne in derselben Helligkeit erblickt wie bei einem Sehfeldswinkel von 32′.

Nehmen wir nun an, ein Facettenglied sei bei einem Sehfeldswinkel von 32′ auf eine gleichmässig leuchtende Scheibe gerichtet, welche die scheinbare Grösse der Sonne habe, das Elementarsehfeld also genau ausfülle, aber eine geringere

Leuchtkraft, z. B. nur den hundertsten Theil der Leuchtkraft der Sonne besitze. Die Scheibe wird dann auf den Sehstab des Facettengliedes den hundertsten Theil der Lichtmenge senden, welche die Sonne auf denselben wirft. Ebenso wird sie, wenn ich sie durch die Grenzöffnung betrachte, in mein Auge den hundertsten Theil der Lichtmenge senden, welche ich durch die Grenzöffnung von der Sonne empfange. Wird nun das Insect diese Scheibe in der gleichen Helligkeit sehen wie ich (durch die Grenzöffnung)? Man kann dies nicht ohne Weiteres bejahen. Es muss jedoch dann der Fall sein, wenn für den Gesichtssinn des Insectes dasselbe psychophysische Gesetz gilt, wie für den des Menschen, d. h. wenn bei der Ab- und Zunahme der einen Sehstab treffenden Lichtmenge die Helligkeitsempfindung des Insectes in gleichem Masse ab- und zunimmt wie bei mir. Ich nehme dies an, einerseits weil kein Grund vorliegt, dem Gesichtssinne des Insectes ein eigenartiges, uns fremdes psychophysisches Gesetz, welches das Facettenauge unserem Verständnisse bedeutend entrücken würde, zuzuschreiben, anderseits weil die Pigmentverschiebungen im Auge von Insecten und Krebsen darauf hindeuten, dass bei ihnen zwischen Lichtmenge und Helligkeitsempfindung ganz ähnliche Beziehungen herrschen wie bei uns. Gestützt wird diese Annahme, welche, wenn auch vielleicht unbewusst, alle diejenigen machen, welche sich mit der Physiologie des facettirten Auges beschäftigen, durch die Resultate, welche ich im Folgenden erhalte, welche auf dieser Annahme ruhen und welche zeigen, dass man, ohne zu besonderen psychophysischen Gesetzen seine Zuflucht zu nehmen, das Problem, welches der Gegenstand der vorliegenden Abhandlung ist, in befriedigender Weise lösen kann.

Ich nehme also an, dass beim Insect wie bei mir mit dem Wachsen der auf einen Sehstab fallenden Lichtmenge die Helligkeitsempfindung in gleichem Masse zu-, mit dem Abnehmen in gleichem Masse abnimmt. (Geringe Abweichungen haben übrigens keinen Einfluss auf die Folgerungen aus den Resultaten der folgenden Berechnungen.) Wenn daher ein Facettenglied bei einem Sehfeldswinkel von 32′ auf eine gleichmässig leuchtende Scheibe gerichtet ist, welche die schein-

bare Grösse der Sonne, aber nur den halben, dritten, vierten, hundertsten Theil der Leuchtkraft der Sonne, kurz eine beliebige Leuchtkraft besitzt, so sieht das Insect dieselbe nach unserer Annahme in der gleichen Helligkeit wie ich sie durch die Grenzöffnung erblicke. Diese Helligkeitsempfindung bleibt auch dann die gleiche, wenn die Scheibe oder Fläche unbegrenzt gross ist. Denn die Lichtmenge, welche eine gleichmässig leuchtende Fläche auf den Sehstab eines Facettengliedes sendet, ist unabhängig von der Grösse dieser Fläche (wofern sie wenigstens so gross ist, dass sie das Elementarsehfeld völlig ausfüllt), da ja nur diejenigen Punkte der Fläche Licht auf den Sehstab werfen, welche innerhalb des das Elementarsehfeld repräsentirenden Kreises liegen. Ebenso ist die Helligkeit, in welcher mir eine Fläche erscheint, unabhängig von der Grösse derselben. Bei Betrachtung irgend einer Fläche entsteht auf der Netzhaut meines Auges ein Bild derselben. Wird sie grösser, so entsteht auch ein grösseres Bild. Alles Licht, welches von dem hinzugetretenen Theil der Fläche in mein Auge geworfen wird, fällt nur auf denjenigen Theil des Netzhautbildes, um welchen sich das erste Bild vergrössert hat, also nur auf Sehstäbe, welche bis dahin vom Lichte der Fläche nicht getroffen wurden. Diejenigen Sehstäbe, über welche sich das Bild der unvergrösserten Fläche erstreckt, erhalten durch die Vergrösserung der Fläche kein weiteres Licht, also kann auch die Helligkeitsempfindung nicht zunehmen. Ein Theil einer gleichmässig leuchtenden Fläche (z. B. ein Stück eines Papierbogens) erscheint uns — bei gleicher Beleuchtung — genau so hell wie die ganze Fläche (der ganze Papierbogen).

Falls also ein Facettenglied mit dem Sehfeldswinkel von 32′ auf eine unbegrenzt grosse, gleichmässig leuchtende Fläche gerichtet ist, erhält das Insect dieselbe Helligkeitsempfindung wie ich, wenn ich sie durch die Grenzöffnung betrachte. Ich kann nun, ohne die Leuchtkraft der Fläche zu erhöhen, die Helligkeitsempfindung, welche sowohl das Insect wie ich von derselben erhalte, verstärken, indem ich einerseits den Sehfeldswinkel wachsen lasse, anderseits die Öffnung vergrössere, durch welche ich die Fläche betrachte. Wächst der Sehfeldswinkel, so wird auch das Elementarsehfeld grösser, es werfen also

mehr leuchtende Punkte der Fläche Licht auf den Sehstab des Facettengliedes, die Helligkeitsempfindung des Insects muss sich verstärken. Vergrössere ich anderseits die Öffnung, durch welche ich die Fläche betrachte, so sendet jeder Punkt der Fläche eine grössere Lichtmenge in mein Auge, meine Helligkeitsempfindung muss also ebenfalls zunehmen. Lasse ich nun den Sehfeldswinkel derart wachsen, dass gerade zweimal, dreimal, viermal u. s. w. so viel Licht auf den Sehstab des Facettengliedes fällt, wie bei einem Sehfeldswinkel von 32′ — die betreffenden Sehfeldswinkel seien $\alpha_2$, $\alpha_3$, $\alpha_4$ u. s. w. —, und vergrössere ich anderseits die Öffnung, durch welche ich die Fläche betrachte, ebenfalls derart, dass gerade zweimal, dreimal, viermal u. s. w. so viel Licht auf die Netzhaut meines Auges fällt wie durch die Grenzöffnung — die betreffenden Öffnungen seien $O_2$, $O_3$, $O_4$ u. s. w. — so erhält das Insect bei dem Sehfeldswinkel $\alpha_2$ offenbar dieselbe Helligkeitsempfindung von der Fläche wie ich durch die Öffnung $O_2$, bei dem Sehfeldswinkel $\alpha_3$ erscheint ihm die Fläche in derselben Helligkeit wie mir durch die Öffnung $O_3$, mit dem Sehfeldswinkel $\alpha_4$ erblickt es die Fläche genau so hell wie ich durch die Öffnung $O_4$ u. s. w. Es wäre nun aber sehr umständlich, $\alpha_2$, $\alpha_3$, $\alpha_4$ u. s. w., dann $O_2$, $O_3$, $O_4$ u. s. w. einzeln zu berechnen. Einfacher ist es, zwischen den correspondirenden Sehfeldswinkeln und Öffnungen eine mathematische Beziehung herzustellen und diese zur Berechnung der gesuchten Grössen zu benützen.

Zu diesem Zwecke ist es zunächst nothwendig festzustellen, wie die Lichtmenge, welche von einer gleichmässig leuchtenden Fläche bei einem Sehfeldswinkel $\alpha$ auf den Sehstab eines Facettengliedes fällt und welche wir mit $L_{(\alpha)}$ bezeichnen wollen, sich verhält zu der Lichtmenge, welche von derselben Fläche bei dem Sehfeldswinkel von 32′ auf den Sehstab fällt und die wir mit $L_{(32')}$ bezeichnen wollen.

In dem Punkte $f$ der nachstehenden (perspectivischen) Figur befinde sich ein Facettenglied; $ab$ sei der Durchmesser des (kreisrunden) auf der gleichmässig leuchtenden Fläche *Fl* liegenden Elementarsehfeldes, dessen Sehfeldswinkel $\alpha$ beträgt, und $a'b'$ der Durchmesser des Elementarsehfeldes, dessen Sehfeldswinkel 32′ beträgt. Dann stellen die von den beiden Seh-

feldern auf das Facettenglied $f$ fallenden Lichtstrahlen zwei Kegel mit dem Spitzenwinkel $\alpha$ und 32′ dar, und obige Aufgabe lautet physikalisch ausgedrückt: »Wie verhält sich die Licht- oder Strahlenmenge $L_{(\alpha)}$, welche von dem zu dem Spitzenwinkel $\alpha$ gehörigen Kreise einer gleichmässig leuchtenden Fläche auf einen Punkt oder eine sehr kleine Fläche $f$ fällt, zu der Lichtmenge $L_{(32')}$, welche von dem Kreise mit dem zugehörigen Spitzenwinkel von 32′ darauffällt?« Die Lösung dieser mit Hilfe der höheren Mathematik berechneten Aufgabe findet sich in dem »Grundriss des photometrischen Calcüles« von

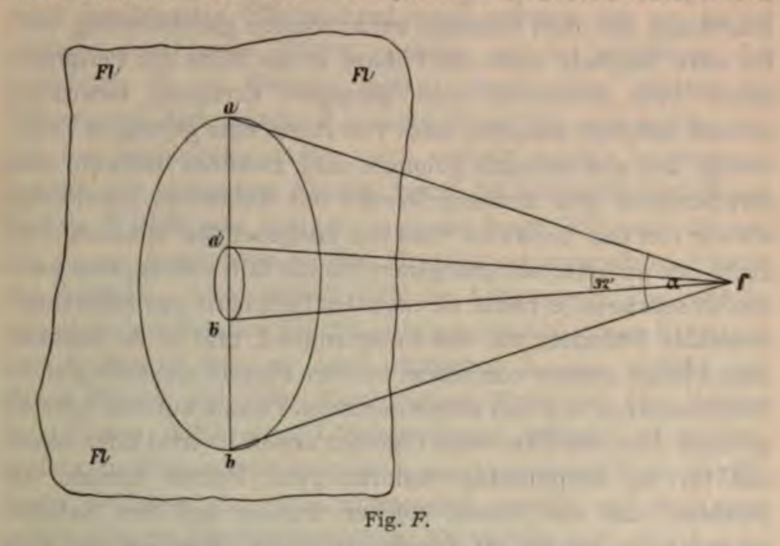



Fig. *F*.

A. Beer (Nr. 9, S. 27 ff.). Es verhält sich die Lichtmenge $L_{(\alpha)}$ zur Lichtmenge $L_{(32')}$ wie $\sin^2 \frac{\alpha}{2}$ zu $\sin^2 \frac{32'}{2}$; es besteht also die Gleichung

$$\frac{L_{(\alpha)}}{L_{(32')}} = \frac{\sin^2 \frac{\alpha}{2}}{\sin^2 \frac{32'}{2}}. \tag{I}$$

Es ist dabei, wie man aus genanntem Buche ersieht, nicht nothwendig, dass die leuchtende Fläche eben sei oder sich in einer bestimmten Entfernung von $f$ befinde; sie kann vielmehr

eine gebogene Gestalt besitzen, eine beliebige Lage zu $f$ zeigen und sich in einer beliebigen Entfernung von $f$ befinden, wofern sie nur gleichmässig leuchtet.

Bevor wir weitergehen, bleibt noch die Frage zu beantworten, ob das von den verschiedenen Punkten des Elementarsehfeldes ausgehende Licht — selbstverständlich eine gleichmässig leuchtende Fläche vorausgesetzt — auch gleiche Erregung im Sehstabe, dem lichtempfindlichen Theile des Facettengliedes, hervorruft, ob die nahe der Peripherie des Elementarsehfeldes gelegenen leuchtenden Punkte in dieser Beziehung den dem Centrum benachbarten gleichwerthig sind. Es wäre möglich, dass die Punkte in der Nähe der Peripherie durch zwei Umstände eine geringere Erregung bewirkten, einmal nämlich dadurch, dass von ihnen eine geringere Lichtmenge auf den Sehstab gelangte und zweitens dadurch, dass ihre Strahlen eine kleinere Strecke des Sehstabes durchliefen als die von den centralen Punkten ausgehenden Strahlen. Das Licht der peripherisch gelegenen Punkte fällt schräg, und zwar um so schräger, je näher sie sich der Peripherie des Elementarsehfeldes befinden, auf das Facettenglied, und es ist denkbar, dass infolge dessen von einem solchen Punkte nicht die gleiche Strahlenmenge wie von einem centralen Punkte auf den Sehstab gelangt, dass ein Theil vom Pigment absorbirt wird oder sonstwie für die Empfindung verloren geht. Ferner können die Strahlen, die von einem solchen Punkte auf den Sehstab gelangen, in diesem so schräg verlaufen, dass sie nur eine kleine Strecke desselben durchsetzen, früher aus dem Sehstab austreten als die centralen Strahlen und demnach eine geringere Erregung hervorrufen. Aus den Untersuchungen, welche Exner über das facettirte Auge angestellt hat, geht jedoch hervor, und es wird dies mehrfach ausdrücklich von ihm betont, dass dieses Auge mit den verschiedensten Mitteln darauf hinzielt, einmal von denjenigen Punkten der Umgebung, welche überhaupt Strahlen auf den Sehstab eines Facettengliedes senden, möglichst alles Licht darauf zu lenken und das Licht der anderen, ausserhalb des Elementarsehfeldes gelegenen Punkte möglichst zu vernichten oder abzuhalten, dann aber auch, alles überhaupt auf den Sehstab fallende Licht für die Erregung desselben möglichst auszunützen

(vergl. in Nr. 1 z. B. S. 5, 6, 28, 29, 31, 59 ff., 88, 152). Desswegen, meine ich, dürfen wir annehmen, dass wenigstens bei kleinem Sehfeldswinkel — etwa bis zu 5°, 10°, vielleicht auch 15° — die verschiedenen Punkte des Elementarsehfeldes in dem besprochenen Sinne gleichwerthig sind oder doch eine so geringe Differenz zeigen, dass wir dieselbe, ohne einen merklichen Fehler zu begehen, vernachlässigen können.

Um zu der mathematischen Beziehung zwischen correspondirenden Sehfeldswinkeln und Öffnungen zu gelangen, müssen wir ferner wissen, wie die Lichtmenge, welche von einer leuchtenden Fläche (und zwar nehmen wir an, es sei dieselbe leuchtende Fläche, welche wir bei Ableitung der Gleichung (I) zu Grunde legten) durch eine (kreisrunde) Öffnung mit dem Radius $R$ in mein Auge fällt und welche wir mit $L_{(R)}$ bezeichnen wollen, sich verhält zu der Lichtmenge, welche von derselben Fläche durch die Grenzöffnung (deren Radius 0·0167 *mm* beträgt) in mein Auge fällt und die wir mit $L_{(0 \cdot 0167)}$ bezeichnen wollen. Physikalisch ausgedrückt lautet die Aufgabe: »Wie verhält sich die Lichtmenge $L_{(R)}$, welche von einer leuchtenden Fläche auf (oder durch) einen Kreis mit dem Radius $R$ fällt, zu der Lichtmenge $L_{(0 \cdot 0167)}$, welche von dieser Fläche auf (oder durch) einen Kreis mit dem Radius 0·0167 *mm* fällt?« Die Lösung dieser Aufgabe ist einfach, wofern die Kreise sehr klein sind, was in unserem Falle zutrifft. Dann verhalten sich die Lichtmengen, welche auf die Kreise fallen, wie die Flächen derselben. Es verhält sich also $L_{(R)}$ zu $L_{(0 \cdot 0167)}$ wie $\pi . R^2$ zu $\pi . (0 \cdot 0167)^2$, d. h. wie $R^2$ zu $(0 \cdot 0167)^2$. Es besteht also die Gleichung

$$\frac{L_{(R)}}{L_{(0 \cdot 0167)}} = \frac{R^2}{(0 \cdot 0167)^2} . \qquad \text{(II)}$$

Soll nun die Lichtmenge $L_{(R)}$ bei mir dieselbe Helligkeitsempfindung hervorrufen wie bei dem Insect die auf den Sehstab eines Facettengliedes fallende Lichtmenge $L_{(\alpha)}$ (soll also die Öffnung mit dem Radius $R$ mit dem Sehfeldswinkel $\alpha$ correspondiren), so muss (siehe oben S. 128) die Lichtmenge $L_{(R)}$ um ebenso viel grösser sein als $L_{(0 \cdot 0167)}$, wie die Lichtmenge $L_{(\alpha)}$

grösser ist als $L_{(32')}$, d. h. es muss sich $L_{(R)}$ zu $L_{(0\cdot0167)}$ verhalten wie $L_{(\alpha)}$ zu $L_{(32')}$, es muss also die Gleichung gelten:

$$\frac{L_{(R)}}{L_{(0\cdot0167)}} = \frac{L_{(\alpha)}}{L_{(32')}} .$$

Die linke Seite dieser Gleichung darf ich auf Grund der Gleichung (II) durch den Ausdruck $\frac{R^2}{(0\cdot0167)^2}$ ersetzen, die rechte Seite nach Gleichung (I) durch den Ausdruck

$$\frac{\sin^2 \frac{\alpha}{2}}{\sin^2 \frac{32'}{2}} .$$

Ich erhalte dann die Gleichung

$$\frac{R^2}{(0\cdot0167)^2} = \frac{\sin^2 \frac{\alpha}{2}}{\sin^2 \frac{32'}{2}},$$

welche sich vereinfacht, indem man auf beiden Seiten die Quadratwurzel zieht. Es ergibt sich die Gleichung

$$\frac{R}{0\cdot0167} = \frac{\sin \frac{\alpha}{2}}{\sin \frac{32'}{2}}, \text{ und hieraus } R = \frac{0\cdot0167}{\sin \frac{32'}{2}} . \sin \frac{\alpha}{2}$$

oder

$$R = 3\cdot588 . \sin \frac{\alpha}{2} .$$

Mit Hilfe dieser Gleichung kann ich jetzt die Radien der Öffnungen berechnen, durch welche ich von einer gleichmässig leuchtenden Fläche dieselbe Helligkeitsempfindung erhalte, wie sie das Insect von dieser Fläche bei einem Sehfeldswinkel von 1°, 2°, 3°, 4° u. s. w. empfängt, indem ich in die Gleichung diese Winkelwerthe statt $\alpha$ einsetze und die betreffenden $R$ berechne. In der folgenden Tabelle ist auf diese Weise für eine

Anzahl von Sehfeldswinkeln der Radius $R$ der correspondirenden Öffnungen bestimmt werden.

Einen Sehfeldswinkel von

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 32′ | entspricht $R = 0 \cdot 0167 mm$ | | 15° | entspricht | $R = 0 \cdot 47 mm$ |
| 1° | » | 0·03 | 20 | » | 0·62 |
| 2 | » | 0·06 | 25 | » | 0·78 |
| 3 | » | 0·09 | 30 | » | 0·93 |
| 4 | » | 0·13 | 35 | » | 1·08 |
| 5 | » | 0·16 | 40 | » | 1·23 |
| 6 | » | 0·19 | 50 | » | 1·52 |
| 7 | » | 0·22 | 60 | » | 1·79 |
| 8 | » | 0·25 | 70 | » | 2·06 |
| 9 | » | 0·28 | 80 | » | 2·31 |
| 10 | » | 0·31 | 90 | » | 2·54 |

Den Berechnungen, welche zu den in obiger Tabelle enthaltenen Resultaten führten, legte ich eine gleichmässig, d. h. eine in allen Punkten gleich stark leuchtende Fläche zu Grunde. Unsere Umgebung stellt nun zwar eine derartige Fläche nicht dar, man kann sie sich jedoch aus einer mehr oder minder grossen Zahl kleiner Flächen mosaikartig zusammengesetzt denken, deren jede für sich gleichmässig oder nahezu gleichmässig leuchtet. Wenn nun auch in dem Elementarsehfelde jedes Facettengliedes in der Regel eine mehr oder minder grosse Zahl dieser kleinen Flächen liegen wird, ihre verschiedenen Helligkeiten also in der Empfindung zu einer mittleren Helligkeit verschmelzen werden, so kann dies die Helligkeit, in welcher das Insect die gesammte Umgebung erblickt, im Grossen und Ganzen doch nicht ändern.

Was nun die Frage betrifft, deren Beantwortung der Zweck unserer Berechnungen ist, ob nämlich ein Insect etwa einen exorbitant grossen Sehfeldswinkel besitzen muss, damit es bei der von uns angenommenen sehr geringen Lichtempfindlichkeit seines Auges die Umgebung überhaupt erblickt, so beobachtete ich diesbezüglich Folgendes.

Durch eine Öffnung, deren Radius nicht ganz 0·5 *mm* betrug, welcher also ein Sehfeldswinkel von etwa 15° entsprach, konnte ich an einem trüben Tage, als der ganze Himmel mit einer dichten, gleichmässig grauen Wolkenmasse bedeckt war, also bei ziemlich schwacher Beleuchtung, lesen und die

Gegenstände im Hintergrunde eines einfenstrigen Zimmers deutlich sehen.

Durch eine Öffnung, deren Radius 0·104 *mm* betrug welcher also ein Sehfeldswinkel von etwa $3^1/_3{}^\circ$ entsprach, konnte ich Gegenstände, welche in dem betreffenden Zimmer nicht zu weit vom Fenster abstanden und eine helle Färbung trugen (Gypsfiguren, Schreibpapier), sehen; im Hintergrunde des Zimmers sah ich sie ebenfalls, aber matt und undeutlich. Blickte ich durch das Fenster ins Freie, so konnte ich dort alle Gegenstände deutlich wahrnehmen.

Durch eine Öffnung, deren Radius 0·059 *mm* betrug, welcher also ein Sehfeldswinkel von etwa 2° entsprach, konnte ich hellgefärbte Gegenstände in der Nähe des Fensters mit Mühe sehen. Im Freien vermochte ich die Gegenstände noch zu erkennen.

Durch eine Öffnung, deren Radius 0·0325 *mm* betrug, welcher also ein Sehfeldswinkel von nur etwa 1° entsprach, vermochte ich auch im Freien kaum noch etwas zu erkennen, höchstens die Umrisse der sich vom Himmel abhebenden Häuser.

Wie aus diesen Beobachtungen hervorgeht, kann man durch Öffnungen, welchen sehr kleine Sehfeldswinkel entsprechen, bei verhältnissmässig sehr schwacher Beleuchtung die Umgebung noch wahrnehmen. Nun habe ich aber von vornherein nur oder vor Allem diejenigen Insecten, wie Tagfalter, Libellen u. A. ins Auge gefasst, welche sich vorwiegend oder ausschliesslich im directen Sonnenlichte tummeln. Bei derartiger Beleuchtung sieht man aber ganz erheblich besser. So konnte ich durch die Öffnung mit dem Radius von 0·104 *mm* und correspondirendem Sehfeldswinkel von $3^1/_3{}^\circ$ kleine Schrift lesen, wenn directes Sonnenlicht darauf fiel.

Noch günstigere Resultate würde man erhalten, wenn man von den zwischen 0·0167 *mm* und 0·029 *mm* sich bewegenden Radien der Grenzöffnung nicht, wie ich es gethan habe, die untere Grenze, sondern irgend eine zwischen dieser und der oberen Grenze liegende Zahl wählte. Es war

$$R = \frac{0{\cdot}0167}{\sin\frac{32'}{2}} \,.\, \sin\frac{\alpha}{2}\,.$$

Setzt man in diese Gleichung statt 0·0167 eine grössere Zahl ein, so erhält man bei gleichem Sehfeldswinkel grössere Werthe für *R*. Setzt man z. B. statt 0·0167 die Zahl 0·029, also die obere Grenze des Radius der Grenzöffnung ein, so erhält man folgende Tabelle:

Einem Sehfeldswinkel von

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 32′ | entspricht | $R = 0 \cdot 029$ *mm* | 6° | entspricht | $R = 0 \cdot 33$ *mm* |
| 1° | » | 0·05 | 7 | » | 0·38 |
| 2 | » | 0·11 | 8 | » | 0·43 |
| 3 | » | 0·16 | 9 | » | 0·49 |
| 4 | » | 0·22 | 10 | » | 0·54 |
| 5 | » | 0·27 | | | |

Es würde also der Öffnung mit dem Radius 0·104 *mm* nicht ein Sehfeldswinkel von $3^1/_3$°, sondern nur ein solcher von nicht ganz 2° entsprechen.

Wie gross man nun auch innerhalb der gegebenen Grenzen den Radius der Grenzöffnung wählen mag, soviel geht aus meinen Berechnungen und Beobachtungen hervor, dass das Insect nicht nur keines übermässig grossen, sondern trotz der angenommenen geringen Lichtempfindlichkeit seines Auges sogar nur eines verhältnissmässig kleinen Sehfeldswinkels bedarf, um seine Umgebung zu erblicken.

Zum Schlusse habe ich noch von Thatsachen zu sprechen, welche als Stütze, um nicht zu sagen Bestätigung meiner Theorie der Helligkeitsempfindung der Insecten dienen.

Da die Sehschärfe eines Insectes mit wachsendem Sehfeldswinkel beträchtlich abnimmt, so steht zu erwarten, dass dieser so klein wie möglich ist, dass das Insect seine Umgebung seiner ganzen Lebensweise entsprechend, in eben hinreichender Helligkeit erblickt. Es steht zu erwarten, dass die Insecten, welche sich ausschliesslich oder vorwiegend bei klarem Himmel und hellem Sonnenscheine tummeln, im Allgemeinen einen kleineren Sehfeldswinkel besitzen als solche, welche wie die Stubenfliege ausser im Freien sich auch in schwach beleuchteten Räumlichkeiten bewegen und diese einen kleineren als solche, die ausser am Tage auch des Abends und Nachts umherfliegen.

Was zunächst die Insecten der ersten Art betrifft, so berechnete ich den Sehfeldswinkel der Hummel und einer Libellenart aus Beobachtungen Exner's, von denen ich unten noch sprechen werde, zu dem sehr geringen Werthe von annähernd 2—3°. Wie man sieht, fällt er überraschend nahe mit den Sehfeldswinkeln zusammen, welche ich nach meinen Berechnungen und Beobachtungen als die kleinsten betrachten muss. Die Helligkeit, in welcher einem Insect mit einem so kleinen Sehfeldswinkel die Umgebung erscheint, muss trotz des Sonnenscheines eine sehr geringe sein, und es erklärt sich daraus eine auffallende und leicht zu beobachtende Erscheinung, dass nämlich viele Insecten bei bedecktem Himmel nicht umherfliegen, sondern sich ruhig verhalten oder auch verbergen, bis die Sonne wieder zum Durchbruch gelangt (»...le fait bien connu, que par un temps couvert ou même simplement lors du passage d'un nuage opaque les insectes cessent de voler et se cachent pour la plupart.« Plateau Nr. 5, p. 10). Die Gegenstände erscheinen ihnen bei bedecktem Himmel offenbar zu dunkel (womit ich jedoch nicht sagen will, dass sie dann etwa gar nichts sähen). So erklärt es auch Plateau.

Wie Leydig und Thompson Lowne beobachtet haben wollen (Nr. 1, S. 187), soll bei gewissen Insecten das Pigmentlumen zwischen Krystallkegel und Retinula seinen Durchmesser zu ändern vermögen. Diese Thiere besässen demnach eine der contractilen Iris des menschlichen Auges ganz ähnliche Vorrichtung, mit welcher sie bei wechselnder Beleuchtung die ins Auge fallende Lichtmenge reguliren oder, wie man hier auch sagen darf (da mit dem Grösser- und Kleinerwerden des Pigmentlumen-Durchmessers auch das Elementarsehfeld grösser und kleiner wird) den Sehfeldswinkel innerhalb bestimmter Grenzen abändern könnten, so dass sie bei abnehmender Beleuchtung, z. B. wenn der Himmel sich bedeckt, ihre Umgebung doch in genügender Helligkeit erblickten, allerdings auf Kosten der Sehschärfe.

Was nun die Insecten betrifft, welche wie die Stubenfliege sowohl im Freien im Sonnenscheine, als auch in verhältnissmässig schwach beleuchteten Räumen umherfliegen, so muss man bei ihnen, wie gesagt, einen erheblich grösseren Sehfelds-

winkel erwarten, weil sie anderenfalls zwar im Freien, aber nicht in der schwächeren Beleuchtung eines Zimmers ihre Umgebung sehen würden, und in der That berechnete ich den Sehfeldswinkel der Stubenfliege aus Beobachtungen Exner's zu dem auffallend hohen Werthe von rund 35°. Hierher gehören übrigens auch Thiere, wie der Schwertschwanz (*Limulus polyphemus*), der theils am Strande in der Luft, theils im Meere, wo das Licht stark gedämpft ist, lebt (Nr. 1, S. 20). Exner bestimmte seinen Sehfeldswinkel zu etwa 8° (Nr. 1, S. 23). Nach derselben Berechnungsmethode erhielt ich aus Beobachtungen, welche Exner an der Stuben fliege, der Hummel und einer Libellenart machte (Nr. 1, S. 87 ff.), die oben genannten Sehfeldswinkel.

Er schnitt vom Auge dieser Thiere in einer bestimmten Tiefe einen Theil ab, richtete — die Vorbereitungen will ich übergehen — die gewölbte Fläche dieses abgekappten Theiles auf Licht und blickte auf die glatte (Schnitt-) Fläche. Letztere erschien vollkommen schwarz, »abgesehen von regelmässig gestellten, kleinen hellen Stellen, welche den Spitzen der Krystallkegel entsprechen und die Pforten darstellen, durch welche das Licht zu den Sehstäben gelangen kann«. Ist ein solcher Augentheil auf einen Lichtpunkt (eine Kerzenflamme) gerichtet, so sieht man eine Gruppe von hellen Pünktchen in demselben welche bei Bewegung des Lichtpunktes mitwandern. Diese hellen Pünktchen entsprechen den Brennpunkten der einzelnen Facettenglieder und es muss an diesen Stellen ein kleines verkehrtes Bildchen des Lichtpunktes (der Kerzenflamme) liegen, welches Exner bei *Musca vomitoria* wiederholt sehen konnte.

Nimmt man statt eines Lichtpunktes deren zwei, so sieht man zwei Gruppen von Lichtpünktchen im Auge. Exner rückte die beiden diese Lichtpunkte darstellenden Kerzenflammen so nahe aneinander, dass im abgekappten Theil des Auges einer Stubenfliege die beiden Gruppen von Lichtpünktchen zu verschmelzen anfingen. Die den beiden Gruppen gemeinschaftlichen Facettenglieder zeigten jetzt je zwei Lichtpunkte. Die Entfernung der Kerzen vom Auge betrug dabei 50 *cm*, ihr gegenseitiger Abstand 30 *cm*. Aus diesen Daten lässt sich (unter der Voraussetzung, dass die Strahlen der beiden Bildpunkte auf den Sehstab gelangen) der Sehfeldswinkel

bestimmen. Er ergibt sich für die Stubenfliege, wie schon erwähnt, zu rund 35°. Wir müssen hier jedoch, da dieser Winkel ein sehr grosser ist, aus den auf S. 130 und 131 angeführten Gründen annehmen, dass ihm eine kleinere Öffnung als die in der oben angegebenen Tabelle angeführte (1·08 *mm*) entspricht.

Auch in den abgekappten Augentheilen einer Hummel und einer Libelle sah Exner durch zwei Kerzenflammen zwei Gruppen von Lichtpünktchen hervorgerufen, doch fielen die beiden Gruppen noch nicht zusammen, als die Kerzen bei einer Entfernung von circa 60 *cm* vom Auge bis auf wenige (2—3) Centimeter aneinandergerückt wurden. Dabei sieht man an den einzelnen Facettengliedern nur den Brennpunkt (das Bildchen) einer Kerze, nicht den der anderen. Wurde diese Kerze noch näher an die erste herangebracht, so schien der Brennpunkt der ersten heller zu werden, d. h. die beiden Bildchen verschwammen ineinander. Der Sehfeldswinkel der Hummel und der Libelle ergibt sich aus diesen Angaben zu annähernd 2° bis 3°.

Die so berechneten Sehfeldswinkel sind natürlich nicht genau, denn — von anderen Einwänden ganz abgesehen — sind die von Exner angegebenen Zahlen nur runde Zahlen. Es geht aus ihnen aber deutlich hervor, wie es meine Folgerungen ergaben, dass der Sehfeldswinkel der Stubenfliege ein grösserer ist, als der der Hummel und Libelle.

Nun gibt es auch Insecten, zu denen gewisse Nachtschmetterlinge, wie *Plusia gamma*, gehören, welche ausser im Sonnenscheine auch des Abends und Nachts, also bei sehr schwacher Beleuchtung umherfliegen. Damit sie in letzterem Falle die Umgebung in hinreichender Helligkeit erblicken, müsste ihr Sehfeldswinkel ein sehr grosser, ihre Sehschärfe demnach eine äusserst geringe sein. Die Natur hat bei diesen Thieren aber einen anderen Weg eingeschlagen und ihnen in der im ersten Theile der vorliegenden Abhandlung geschilderten Pigmentverschiebung eine Einrichtung gegeben, durch welche ihnen auch bei der schwachen Beleuchtung des Abends und der Nacht die Gegenstände hell genug erscheinen, ohne dass eine wesentliche Herabsetzung der Sehschärfe erfolgt. Ändert

sich nämlich mit Eintritt der Dunkelheit die Lage des Irispigments, so fallen, wie die Untersuchungen Exner's ergeben haben, infolge des eigenartigen dioptrischen Apparates der Facettenglieder nicht nur diejenigen Strahlen, welche ein leuchtender Punkt in das auf ihn gerichtete Facettenglied sendet, auf den Sehstab desselben, sondern auch diejenigen Strahlen, welche dieser Punkt auf die benachbarten Facetten wirft. Es entsteht so ein erheblich lichtstärkeres Bild der Umgebung auf der Netzhaut des Thieres, als vorher.

---

## Erklärung der Tafel.

Fig. 1*a* zeigt in vergrössertem Massstabe ein Auge von *Plusia gamma*, wie es sich des Abends und Nachts darstellt, wenn es »leuchtet«.

» 7a zeigt ein solches Auge, wie es am Tage erscheint.

» 2*a*, 4*a* und 6*a* gibt das Aussehen des Auges in drei aufeinanderfolgenden Stadien wieder, wenn es unter dem Einflusse des Lichtes aus dem in Fig. 1*a* dargestellten Zustande in den in Fig. 7*a* wiedergegebenen Zustand übergeht.

» 1 zeigt das Aussehen von sieben benachbarten Facetten, wenn das Gesammtauge »leuchtet«, also den in Fig. 1*a* dargestellten Eindruck macht.

» 2 bis 7 zeigt in aufeinanderfolgenden Stadien wie sich das Aussehen der sieben Facettenglieder ändert, wenn das Auge aus dem in Fig. 1*a* dargestellten Zustande in den in Fig. 7*a* wiedergegebenen Zustand übergeht.

---





# SITZUNGSBERICHTE

DER

# KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

## MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIII. BAND. V. HEFT.

ABTHEILUNG III.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER ANATOMIE UND PHYSIOLOGIE DES MENSCHEN UND DER THIERE, SOWIE AUS JENEM DER THEORETISCHEN MEDICIN.



## XII. SITZUNG VOM 4. MAI 1894.

Der Secretär legt das erschienene Heft III (März 1894) des 15. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach übersendet eine Abhandlung von Prof. Dr. G. Jaumann in Prag: »Zur Kenntniss des Ablaufes der Lichtemission«.

Das w. M. Herr Prof. L. Pfaundler übersendet eine Arbeit aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität in Graz von Prof. Dr. F. Streintz: »Über die thermochemischen Vorgänge im Secundärelemente«.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. C. Freiherr v. Ettingshausen in Graz übersendet eine Abhandlung: »Zur Theorie der Entwicklung der jetzigen Floren der Erde aus der Tertiärflora«.

Das c. M. Herr emerit. Prof. M. Willkomm übersendet zwei Arbeiten von Dr. Wilhelm Sigmund in Prag, betitelt:

1. »Einfluss des Magnetismus auf das Pflanzenwachsthum« (Vorläufige Mittheilung);

2. »Über die Wirkung gasförmiger, flüssiger und fester Körper auf die Keimung«.

Herr P. C. Puschl, Stiftscapitular in Seitenstetten, übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Folgerungen aus Amagat's Versuchen«.

Herr Max Jüllig, dipl. Ingenieur und Privatdocent an der k. k. technischen Hochschule in Wien, übersendet eine Abhandlung mit dem Titel: »Über die Gestalt der Kraftlinien eines magnetischen Drehfeldes«.

Herr Alfred J. Ritter v. Dutczyński in Wien übersendet ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität mit der Aufschrift: »Beschreibung und Begründung einer Neuerung an Bremsen«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. C. Claus überreicht eine Mittheilung: »Über die Herkunft der die Chordascheide der Haie begrenzenden äusseren Elastica«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht zwei von Herrn Professor Dr. Guido Goldschmiedt übersendete Arbeiten aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag:

1. »Über das Scoparin.« (II. Abhandlung), von G. Goldschmiedt und F. v. Hemmelmayr.
2. »Notiz über das Verhalten des Trimethylgallussauren Calciums bei der trockenen Destillation«, von stud. phil. Hugo Arnstein.

Ferner überreicht Herr Hofrath Lieben eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit: »Synthese des Isochinolins und seiner Derivate« I., von Dr. C. Pomeranz.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang überreicht eine Abhandlung von Herrn Regierungsrath Director Dr. J. M. Eder und E. Valenta in Wien unter dem Titel: »Absorptionsspectren von farblosen und gefärbten Gläsern mit Berücksichtigung des Ultraviolett«.

Herr Prof. Dr. Ed. Lippmann in Wien überreicht eine von ihm in Gemeinschaft mit Herrn F. Fleissner ausgeführte Arbeit: »Über den Einfluss verdünnter Salzsäure auf Chinabasen.«

## XIII. SITZUNG VOM 10. MAI 1894.

Die Schriftleitung der 66. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte zeigt an, dass diese Versammlung vom 24. bis 30. September l. J. in Wien tagen wird und laden die Mitglieder der kaiserlichen Akademie zur Theilnahme an derselben ein.

Herr Prof. Em. Czuber an der k. k. technischen Hochschule in Wien übersendet eine von dem verewigten w. M. Herrn Hofrath Prof. Emil Weyr entworfene und ihm vor dessen Ableben zur Ausfertigung übertragene Arbeit: »Über einen symbolischen Calcul auf Trägern vom Geschlechte Eins und seine Anwendung«.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. E. Ludwig in Wien übersendet folgende zwei Arbeiten aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz:

1. »Über die Einwirkung des Stickoxydes auf einige Metalle«, von Prof. F. Emich.
2. »Über Stickstoffverbindungen des Mangans«, von O. Prelinger.

Ferner übersendet Herr Hofrath Ludwig eine von den Herren Prof. Dr. J. Mauthner und Prof. Dr. W. Suida ausgeführte Arbeit: »Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins (II. Abhandlung)«.

Herr Prof. Dr. G. Haberlandt in Graz übersendet »Anatomisch-physiologische Untersuchungen über das tropische Laubblatt. II. Über wassersecernirende und -absorbirende Organe«.

Herr Prof. Dr. R. v. Lendenfeld in Czernowitz übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Eine neue *Pachastrella*«.

Der Secretär legt zwei versiegelte Schreiben behufs Wahrung der Priorität von Herrn Karl Moser in Wien vor, welche folgende Aufschriften führen:

1. »Chemische Mittel zur Vertilgung der Reblaus und anderer schädlicher Insecten.«
2. »Selbstwirkender Sicherheitsbrems-Klotz bei minderem Kraftverbrauch.«

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Wien überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Einige Bemerkungen zum quadratischen Reciprocitätsgesetze«.

Der k. u. k. Linienschiffslieutenant Herr August Gratzl überreicht im Auftrage des k. u. k. Reichs-Kriegs-Ministeriums (Marine-Section) einen Bericht über die im Sommer 1892 auf dem französischen Transportavisodampfer »Manche« unter dem Commando des Linienschiffscapitäns Amédée Bienaymé unternommene Reise von Edinburgh nach Jan Mayen, Spitzbergen und Tromsö, welche den Besuch der ehemaligen österreichischen arktischen Beobachtungsstation im Wilczekthale auf Jan Mayen und die wissenschaftliche Erforschung eines Theiles von Spitzbergen zum Zwecke hatte.

---

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Haberlandt G., Eine botanische Tropenreise, indo-malayische Vegetationsbilder und Reiseskizzen. (Mit 51 Abbildungen.) Leipzig, 1893; 8°.

— Über die Ernährung der Keimlinge und die Bedeutung des Endosperms bei viviparen Mangrovepflanzen. Leyden, 1893; 8°.

---

## XIV. SITZUNG VOM 25. MAI 1894.

Der Secretär legt das erschienene Heft I—III (Jänner bis März 1894) des 103. Bandes, Abtheilung II. b, der Sitzungsberichte vor.

Das c. M. Herr Prof. F. Exner übersendet eine im physikalisch-chemischen Institute der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeit des Herrn M. v. Smoluchowski, betitelt: »Akustische Untersuchungen über die Elasticität weicher Körper«.

Ferner übersendet Herr Prof. F. Exner eine in demselben Laboratorium ausgeführte Arbeit des Herrn Bruno Piesch, betitelt: »Änderung des elektrischen Widerstandes wässeriger Lösungen und der galvanischen Polarisation mit dem Drucke«.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. Dr. A. Bauer übersendet eine Arbeit aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien von dem Assistenten daselbst, dipl. Chemiker Carl Mangold, betitelt: »Einige Beiträge zur Kenntniss der Ricinusöl-, Ricinelaïdin- und Ricinstearolsäure«.

Der Secretär legt eine von Prof. J. V. Janovsky und Herrn K. Hanofsky in Reichenberg eingesendete Abhandlung vor, betitelt: »Analyse des Maffersdorfer Sauerbrunnens«.

Das w. M. Herr k. u. k. Hofrath Director F. Steindachner überreicht eine ichthyologische Abhandlung unter dem Titel: »Ichthyologische Beiträge« (XVII.) und beschreibt in der-

selben einige neue Arten, deren Mehrzahl von Dr. Holub in Südafrika entdeckt wurden.

Das w. M. Herr Hofrath Director A. Kerner v. Marilaun überreicht eine Abhandlung von Dr. Eugen v. Halácsy in Wien, betitelt: »Beitrag zur Flora von Aetolien und Acarnanien«.

Herr J. Liznar, Adjunct der k. k. Centralanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus in Wien, überreicht eine Abhandlung betitelt: »Ein Beitrag zur Kenntniss der 26-tägigen Periode des Erdmagnetismus«.

Herr Prof. Dr. J. Schaffer, Assistent am histologischen Institute der k. k. Universität in Wien, überreicht eine zweite vorläufige Mittheilung über den feineren Bau der Thymus, betitelt: »Über die Thymusanlage bei Petromyzon Planeri«.

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Chiru C., Canalisation des Rivières et les Irrigations. (Avec la charte hydrographique de la Roumanie.) — (Abhandlung in rumänischer Sprache.) Bukarest, 1893; 8°.

# Über die Thymusanlage bei Petromyzon Planeri.

**Zweite vorläufige Mittheilung über den feineren Bau der Thymus**

von

**Josef Schaffer** in Wien.

(Mit 1 Tafel.)

Eine Thymus ist bei Cyclostomen zur Zeit noch nicht nachgewiesen.

Die Angabe von Stannius,[1] dass die Thymus der Myxinoiden zuerst von J. Müller aufgefunden und beschrieben worden sei, muss nach unseren gegenwärtigen Kenntnissen der Thymusentwicklung als eine irrige bezeichnet werden, obgleich dieselbe noch heute in den Lehrbüchern der vergleichenden Anatomie von Gegenbaur und Wiedersheim bei der Angabe der Lage der Thymus bei den Myxinoiden massgebend gewesen zu sein scheint und auch Maurer[2] die Schilderung von Stannius, welche dieser wieder von J. Müller[3] herübergenommen hat, wiedergibt.

---

[1] Handbuch der Anatomie der Wirbelthiere. 1. Buch, die Fische. Berlin, 1854, S. 256.

[2] Schilddrüse und Thymus der Teleostier. — Morph. Jahrb., Bd. XI, 1886, S. 134.

[3] Vgl.: Schluss der vergl. Anatomie der Myxinoiden. — Abhandlg. d. kgl. Akademie d. Wissenschaften zu Berlin, 1843, S. 115.

Dass M. Schulze[1] bei Ammocoetes die Thyreoidea für die Thymus gehalten hat, wurde bereits von Schneider[2] hervorgehoben.

Bekanntlich hat Dohrn[3] vor längerer Zeit Mittheilungen über die Thymus der Cyclostomen in Aussicht gestellt, die jedoch bis heute nicht erschienen sind; auf eine darauf bezügliche Anfrage meinerseits hatte Herr Geheimrath Dohrn die Liebenswürdigkeit, mir brieflich mitzutheilen, dass es nach seiner Meinung bei diesen Thieren schliesslich keine Thymus gibt. Dieselbe Ansicht spricht in neuester Zeit Beard[4] aus, indem er weder bei Petromyzon, noch bei Ammocoetes und sehr jungen Larven an der gewöhnlichen Stelle eine Thymus finden konnte. Nicht mit Unrecht bezeichnet Beard dieses Ergebniss als eine Enttäuschung, da damit die Hoffnung, aus dem Verhalten dieses Organes bei so niederen Thierformen einen Schlüssel für das Verständniss seiner phylogenetischen Bedeutung zu finden, verloren geht.

Mit den vorstehenden Mittheilungen ist der gegenwärtige Stand der Frage nach der Thymus der Cyclostomen so ziemlich erschöpfend gekennzeichnet.

Meine eigenen Untersuchungen über die Thymus der Fische, welche den ersten Theil einer Monographie der Thymus bilden sollen, waren in grossen Umrissen fertiggestellt, als ich an die Untersuchung von Petromyzon ging, nachdem die mächtige Entwickelung der Thymus bei Selachiern es mir als kaum glaublich und schwer verständlich erscheinen liess, dass bei Cyclostomen dieses Organ spurlos vermisst werden solle. Diese Untersuchungen haben auch zu einem befriedigenden

---

[1] Die Entwicklungsgeschichte von Petromyzon Planeri. — Naturk. Verhand. van de Hollandsche Maatschappij d. wetensch. te Haarlem, II. Verzam. 1856.

[2] Beiträge zur vergleichenden Anatomie und Entwicklungsgeschichte der Wirbelthiere. — Berlin, 1879.

[3] Studien zur Urgeschichte des Wirbelthierkörpers. IV. 5. Entstehung und Bedeutung der Thymus der Selachier. — Mitth. aus der zoolog. Station zu Neapel, 5. Bd., 1884, S. 146 u. f.

[4] The development and probable function of the thymus. — Anat. Anz. IX. Bd., 1894, Nr. 15.

Ergebnisse geführt, indem es mir nach einigen vergeblichen Versuchen in der That gelungen ist, zunächst auch bei Ammocoetes ein der Thymus der übrigen Fische homologes Organ nachzuweisen.

In den folgenden Zeilen soll demnach eine kurze Schilderung der Thymusanlage, wie ich sie bei jungen Ammocoeteslarven (5·1 *cm* Länge) gefunden habe, gegeben werden.

Verfolgt man die Querschnittserie einer solchen Larve von der Herzgegend ausgehend kopfwärts, so erscheint der Querschnitt des Thieres nicht rein oval oder eiförmig, wie im Bereiche des Rumpfes, sondern zu beiden Seiten etwas unter der medianen Horizontalebene durch eine mehr minder tief einspringende Rinne unterbrochen (Fig. 1, *R*); es ist dies die Längsfurche, in welche die äusseren Kiemenöffnungen ausmünden. Zwischen zwei Kiemenöffnungen wird diese Rinne weniger tief, schlitzförmig, so dass sich die Oberflächen des auskleidenden Epithels der Epidermis berühren, die scharf ausgeprägte Cutislamelle jedoch sich ebenfalls einsenkt und die nach innen vorspringende Rinne ohne Unterbrechung überzieht. Diese ganze Configuration ist wahrscheinlich durch die Schrumpfung bei Alkoholhärtung wesentlich beeinflusst.

Nähert man sich der Kiemenöffnung, so wird die Rinne tiefer, die Ränder derselben wulsten sich vor, so dass der Boden der Rinne verbreitert erscheint (Fig. 1); an der Übergangsstelle des convexen Randes in den Boden (Fig. 2, *ii*) wird das geschichtete Epithel niedriger, während die Cutislamelle, *C*, beträchtlich dünner wird und endlich verschwindet. Der Boden der Rinne wird in der Umgebung der Kiemenöffnung von einem kurzen, bogenförmig von oben nach unten verlaufenden, mit seiner Convexität nach innen gerichteten Muskelbündel (*mk*) umfasst, dessen Fasern sich theils an das subcutane Bindegewebe des oberen und unteren Rinnenrandes, theils an das Perichondrium der die Kiemenöffnung hufeisenförmig umgebenden Längs- und Querstäbe des Kiemenkorbes (*Kl*) ansetzen; es ist dies der Schliessmuskel der äusseren Kiemenöffnung. An noch weiter nach vorne gelegenen Schnitten (Fig. 2) sieht man von den oberen und unteren, inneren Rändern der Rinne zwei klappenförmige Hautlamellen (*K*) vorspringen, welche sich bald

vereinigen und so einen röhrenförmigen Raum abschliessen, die nach hinten gerichtete äussere Kiemenöffnung (Fig. 3, *Kö*). Am Querschnitte besitzt jetzt die Rinne einen doppelten Boden: der äussere ist die Klappe (*K*), deren äusseres, abgeflachtes Epithel direct in das geschichtete der Epidermis übergeht, während der innere von der ursprünglichen Einsenkung des Ectoderms, das weiterhin in das Entoderm des Kiemensackes übergeht, dargestellt wird. Die obere und untere Kante der Rinne wird von den Querschnitten der Knorpellängsstäbe (*Kl*), an welche sich die Durchschnitte der mächtigen Jugularvene (*Vj*) anschliessen, begrenzt, während sich an die innere Wand des röhrenförmigen Querschnittes der äusseren Kiemenöffnung die Fasern der äusseren Partie des Constrictors der Kiemensäcke (*mc*) anlegen. Das Epithel der inneren Klappenoberfläche ist einschichtig, flach und geht direct in den niedrigen, geschichteten Ectodermüberzug der inneren Wand der Kiemenöffnung über (Fig. 3).

Etwas weiter nach vorne (Fig. 4) wird die Klappenwand dicker und in ihr erscheinen die quer und schräg getroffenen Muskelfasern des Klappenmuskels (Fig. 4, *Km* und Fig. 6), während das Epithel am oberen und unteren Rande der Kiemenöffnung höher, cylindrisch wird, indem es in das Entoderm des Kiemensackes übergeht. Dabei legen sich die beiden Epithellagen zu einem kurzen Stiele zusammen, in welchen sich die Höhlung der äusseren Kiemenöffnung fortsetzt (Fig. 4, *st*, ebenso Fig. 5 und 6).

Dieser hohle, von cylindrischem Epithel gebildete Stiel schiebt sich nun zwischen den Querschnitt des Knorpellängsstabes (*Kl*) und den Fasern des Constrictors (*mc*) nach auf- und abwärts und an denselben setzt sich an weiter nach vorne gelegenen Schnitten (Fig. 5 und 6) eine ziemlich mächtige, knospenförmige Verdickung dicht- und rundzelligen Gewebes an, dessen Elemente direct in das Cylinderepithel des Stieles überzugehen (Fig. 5, *Thd*, Fig. 6, *Thd* und *Thv*) scheinen.

Diese Knospen besitzen eine leicht höckerige Oberfläche und werden nach aussen scharf begrenzt von einer faserigen Kapsel, welche sie von dem Gallertgewebe unter der Seitenrumpfmusculatur trennt und direct übergeht in das Perichon-

drium der Knorpelstäbe (Fig. 6, *Ks*). Nach oben, beziehungsweise unten stösst die Knospe direct an die V. jugularis (Fig. 6, *Vj*), während nach innen zu die Begrenzung keine so scharfe ist, sondern das umhüllende Gewebe direct in das Perimysium des Constrictors übergeht. Verfolgt man die innere Fläche der Knospe noch weiter nach vorne, so scheint sie direct in das Epithel des Kiemensackes, und zwar in das der Vorkammer (Fig. 6, *VK*) desselben überzugehen.

An dem in Fig. 6 abgebildeten Querschnitte durch die sechste Kiemenöffnung mass die dorsale Knospe 0·156 *mm* in der grössten Breite, 0·375 in der Höhe und liess sich durch zwölf Schnitte craniocaudalwärts verfolgen, was bei 10 μ Schnittdicke einen Längsdurchmesser von 0·12 *mm* ergibt. Für die ventrale Knospe stellten sich dieselben Dimensionen auf 0·218 *mm*, 0·312 *mm* und 0·2 *mm*.

Was den feineren Bau dieser Knospen anlangt, so gestattet mir die mangelhafte histologische Conservirung (Alkohol) vorläufig nur folgende Bemerkungen zu machen: Von der Kapsel dringen feine Bindegewebsbälkchen in das Innere ein, welche ein spärliches, reticulumartiges Stützgerüst für die zelligen Elemente bilden. Diese selbst sind kleine Rundzellen von lymphoidem Aussehen, kaum wahrnehmbarem Protoplasma, stark färbbarem Kern und Kerngerüst. Zwischen denselben finden sich ausserdem grössere, blasse Kerne mit deutlicher Kernmembran und Kernkörperchen, welche dem Stützgewebe anzugehören scheinen und rothe Blutkörperchen, von denen ich noch nicht sagen kann, ob sie frei zwischen den lymphoiden Zellen liegen oder eingeschlossen in Capillaren.

Die lymphoiden Zellen sind wahrscheinlich Abkömmlinge des Kiemenepithels, wie ihr directer Übergang in das letztere vermuthen lässt.

Kann schon auf Grund des geschilderten Baues, des unmittelbaren Zusammenhanges mit dem Epithel der Kiemenhöhle und der directen Nachbarschaft der V. jugularis kein Zweifel über die Natur dieser knospenförmigen Gebilde obwalten, so wird die Berechtigung, dieselben als Thymusknospen aufzufassen, vollauf erwiesen durch den Umstand, dass diese Gebilde sich in branchiomerer Anordnung, also an allen sieben

Kiemensäcken vorfinden, wenngleich es mir schien, als ob die Knospen der vordersten Kiemensäcke schwächer entwickelt wären.

Wir finden also bei jungen Ammocoeteslarven von der Schleimhaut sämmtlicher sieben Kiemensackvorkammern jeder Seite ausgehende knospenartige Wucherungen, welche in ihrer Form, sowie im feineren Bau die grösste Ähnlichkeit mit den Thymusanlagen älterer Rochenembryonen besitzen. Während jedoch bei den Selachiern und übrigen Fischen solche Wucherungen nur an den dorsalen Commissuren der Kiemenspalten in Bezug auf die mediane Sagittalebene bilateral symmetrisch entstehen, findet bei Ammocoetes eine solche Entwickelung auch in Bezug auf eine horizontal durch die Kiemensäcke gelegte Medianebene bilateral symmetrisch statt. Wir haben demnach hier die grösste Anzahl von Thymusanlagen, nämlich 28 zu verzeichnen, während bisher nach Dohrn bei Heptanchus, abgesehen von den zweifelhaften Thymusanlagen an der Spiracular- und Mundspalte, 14 das Maximum bildeten. Über das spätere Verhalten dieser Thymusanlagen bei Petromyzon soll in der ausführlichen Mittheilung gehandelt werden, in welcher vielleicht noch ein oder das andere Detail der vorstehenden Schilderung eine Ergänzung oder Berichtigung erfahren wird.

Der Grund, warum die Thymus der Cyclostomen bisher übersehen wurde, scheint mir in der Methodik der Untersuchung gelegen. Die unmittelbare Nachbarschaft der grossen Gefässe und sinuösen Bluträume konnte leicht zu einer Verwechslung mit denselben führen, wenn die Blutkörperchen nicht durch eine Färbung des hämoglobinhältigen Protoplasmas von den übrigen kernhaltigen Rundzellen unterschieden waren.

Eine solche Unterscheidung wird leicht an Präparaten, die mit Haemalaun und Eosin doppelt gefärbt sind, an welchen die den Kiemensäcken unmittelbar aufliegenden, prall mit Blut gefüllten Blutsinuse von der ebenfalls dicht- und rundzelligen Thymusanlage sich deutlich unterscheiden. An mit Carmin oder Cochenillealaun gefärbten Schnitten, von denen ich eine Serie meines verehrten Collegen Prof. F. Hochstetter durchsehen

konnte, ist diese Unterscheidung viel schwerer, und dieser Umstand mag wohl das lange Verborgenbleiben der Thymus der Cyclostomen erklären.

---

## Erklärung der Abbildungen.

Sämmtliche Figuren beziehen sich auf einen (im gehärteten Zustande) 5·1 *cm* l. Ammocoetes von Petromyzon Planeri, der in Alkohol gehärtet, mit Haemalaun (Paul Mayer) — Eosin durchgefärbt und zu einer Paraffinserie verarbeitet worden war.

Für sämmtliche Figuren giltige Bezeichnungen:

*C* Cutis.
*E* Epidermis.
*K* Klappe der äusseren Kiemenöffnung.
*Kl* Knorpellängsstab des Kiemenkorbes.
*Km* Klappenmuskel.
*Kö* äussere Kiemenöffnung.
*M* Leibesmusculatur.
*mc* Musculus constrictor der Kiemensäcke.
*mk* Schliessmuskel der Kiemenöffnung.
*R* Seitenfurche, in welche die äusseren Kiemenöffnungen ausmünden.
*st* Epithelstiel der Thymusknospe.
*Thd* dorsale Thymusknospe.
*Thv* ventrale Thymusknospe.
*Vj* Vena jugularis (beziehungsweise V. cardinalis anterior).

---

Fig. 1. Querschnitt hinter dem letzten, äusseren Kiemenloch in der Herzgegend, um die Furche *R* der äusseren Kiemenöffnungen zu zeigen. *H* Herz, *Ch* Chorda, *Rm* Rückenmark, *Kqa* Querstab des Kiemenkorbes. Vergr. 12.

Der auf der Fig. abgegrenzte Bezirk um die rechte (in der That linke) Furche ist es, welcher in den folgenden Figuren bei etwas stärkerer Vergrösserung in verschiedenen, kopfwärts auf einander folgenden Schnittebenen wiedergegeben wurde, um die nach rückwärts gerichtete Ausmündung eines (des letzten) Kiemensackes zu zeigen.

» 2. Die in Fig. 1 umschriebene Gegend um 15 Schnitte i. e. 150 μ weiter kopfwärts. Auftreten der äusseren Klappe an der Übergangsstelle *ü*. Vergr. 35.

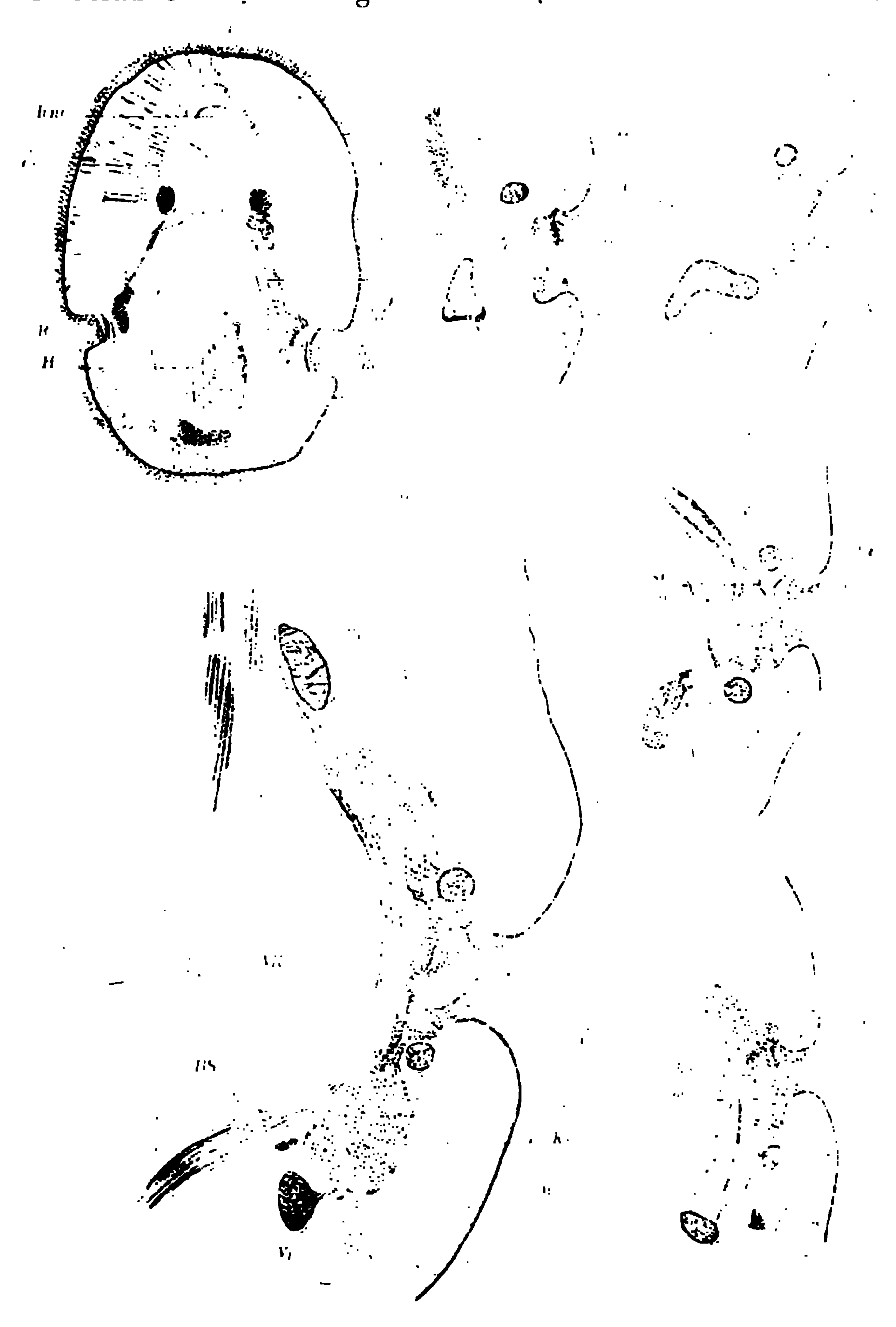
» 3. Um zwei Schnitte weiter kopfwärts, als Fig. 2. Verschluss der Klappenränder zum Doppelboden der Rinne. Vergr. 35.

Fig. 4. Um vier Schnitte weiter, als Fig. 3; Bildung des epithelialen Stieles der Thymusknospe. Vergr. 35.

» 5. Um vier Schnitte weiter als Fig. 4; Ansatz der dorsalen Thymusknospe, Hals der ventralen. Vergr. 35.

» 6. 86 Schnitte i. e. 0·86 *mm* weiter kopfwärts, als Fig. 5. Querschnitt durch die Thymusknospen des sechsten Kiemensackes. *BS* Blutsinus, *VK* Vorkammer des Kiemensackes, *ks* Bindegewebskapsel der Thymusknospen. Vergr. 56.

---



Autor del. Lith Anst. v Th Bannwarth, Wi

# SITZUNGSBERICHTE

DER

# KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

---

**MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.**

---

CIII. BAND. VI. HEFT.

---

**ABTHEILUNG III.**

**ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER ANATOMIE UND PHYSIOLOGIE DES MENSCHEN UND DER THIERE, SOWIE AUS JENEM DER THEORETISCHEN MEDICIN.**

---

## XV. SITZUNG VOM 7. JUNI 1894.

In Verhinderung des Herrn Vicepräsidenten übernimmt Herr k. und k. Intendant Hofrath Ritter v. Hauer den Vorsitz.

Der Secretär legt das erschienene Heft I—II (Jänner und Februar 1894) des 103. Bandes, Abtheilung II. a, der Sitzungsberichte vor.

Das w. M. Herr k. u. k. Hofrath Director F. Steindachner übersendet im Auftrage Ihrer königlichen Hoheit der durchlauchtigsten Frau Prinzessin Therese in Baiern eine »Vorläufige Mittheilung über einige neue Fischarten aus den Seen von Mexico«.

Herr Prof. Dr. V. Hilber an der k. k. Universität in Graz übersendet die Ergebnisse seiner im Auftrage der kaiserl. Akademie 1893 unternommenen Reise als vorläufige Mittheilung unter dem Titel: »Reise in Nordgriechenland und Makedonien«.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Über das Spectrum des Kaliums, Natriums und Cadmiums bei verschiedenen Temperaturen«, von Regierungsrath Director Dr. J. M. Eder und Herrn E. Valenta in Wien.
2. »Zur Einwirkung der Anilinbasen auf Benzoin«, von Dr. Br. Lachowicz in Lemberg.

Ferner legt der Secretär zwei versiegelte Schreiben behufs Wahrung der Priorität vor, und zwar:

1. Von den Herren Adam Walcz und Henryk Olechowski in Lemberg, welches angeblich die Skizze einer Abhandlung über eine technische Erfindung enthält;
2. von Herrn Carl Moser in Wien mit der Aufschrift: »Selbstwirkende Regulatorbremse«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. J. Wiesner übergibt unter dem Titel: »Vergleichende physiologische Untersuchungen über die Keimung europäischer und tropischer Arten von *Viscum* und *Loranthus*« die vierte »pflanzenphysiologische Mittheilung aus Buitenzorg«.

Herr Prof. Dr. Oscar Simony überreicht eine von Herrn Dr. E. Suchanek in Wien ausgeführte Arbeit: »Über die dyadische Coordination der bis 100.000 vorkommenden Primzahlen zur Reihe der ungeraden Zahlen«.

---

## XVI. SITZUNG VOM 14. JUNI 1894.

Der Secretär legt das erschienene Heft I—III (Jänner bis März 1894) des 103. Bandes, Abtheilung I, der Sitzungsberichte vor.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Ebner übergibt eine Abhandlung: »Über eine optische Reaction der Bindesubstanzen auf Phenole«.

Das w. M. Herr Director E. Weiss überreicht eine Abhandlung vom Adjuncten der Prager Sternwarte Dr. R. Spitaler unter dem Titel: »Bahnbestimmung des Kometen 1851 III«.

Der Secretär Hofrath Director J. Hann überreicht eine Abhandlung: »Die tägliche Periode der Windgeschwindigkeit auf dem Sonnblickgipfel und auf den Berggipfeln überhaupt«.

# Über eine optische Reaction der Bindesubstanzen auf Phenole

von

**Victor v. Ebner,**

w. M. k. Akad.

Bei einer histologischen Untersuchung der Chordascheiden der Cyclostomen benützte ich zum Studium der Faserung das polarisirende Mikroskop. Dabei fiel mir auf, dass Querschnitte der Faserscheide, welche sich normaler Weise wie ein doppelbrechendes Havers'sches Lamellensystem eines Knochenquerschnittes verhalten, eine totale Umkehrung der Doppelbrechung erleiden, sobald die in Alkohol liegenden Schnitte mit Nelkenöl aufgehellt werden.

Da ich mich nicht erinnerte jemals eine ähnliche Erfahrung an echtem leimgebendem Bindegewebe gemacht zu haben, obwohl ich Nelkenöl schon oft zum Zwecke von Untersuchungen mit dem Polarisationsmikroskope angewendet hatte, glaubte ich anfänglich eine Eigenthümlichkeit des Fasergewebes der Cyclostomenchorda vor mir zu haben. Sofort vorgenommene Versuche zeigten aber, dass das von mir gegenwärtig benützte doppelt raffinirte I[a]. Nelkenöl von Dr. Grübler in Leipzig auch an typischem Bindegewebe eine Umkehrung der natürlichen positiven Doppelbrechung in eine negative bewirkt, während gewöhnliches — von zwei verschiedenen Firmen bezogenes — Nelkenöl zwar eine geringe Verminderung der positiven Doppelbrechung aber durchaus nicht eine Umkehrung derselben hervorrief. Die Umkehrung der Doppelbrechung mit dem reinen Nelkenöle wurde erzielt an Sehnen (Frosch, Maus), an Schnitten der Haut, an serösen Häuten (Netz, Mesenterium) an der Sclera

und an der Substantia propria Corneae, an Hyalinknorpeln (Rippenknorpel vom Kinde) und an Schnitten von Knochen, welche in salzsäurehaltiger Kochsalzlösung entkalkt waren und an Schnitten des ebenso behandelten Zahnbeines, also an allen typischen leimgebenden Bindesubstanzen. Die Umkehrung der Doppelbrechung gelingt vollständig nur, wenn die Schnitte vorher in Alkohol sorgfältig entwässert wurden; bringt man das reine Nelkenöl direct auf an der Luft getrocknete Bindegewebsbündel, so bleibt die positive Doppelbrechung erhalten.

Unvollständig in Alkohol entwässerte Fasermassen zeigen nach der Aufhellung in Nelkenöl theilweise positive neben negativen Färbungen. Die Umkehrung der Doppelbrechung wurde mit Hilfe der Gypsplatte Roth I. O. bei gekreuzten Nicols constatirt. An dünnen Querschnitten der Faserscheide der Chorda und von Havers'schen Ringsystemen von Knochen ist die Umkehr der Doppelbrechung sofort auffallend; die Quadranten, welche zuerst in steigender Farbe blau gefärbt erscheinen, sind nach der Aufhellung in sinkender Farbe gelb gefärbt und die vorher gelben Quadranten in steigender Farbe blau. Bei dickeren Objecten dauert der Process der Umkehr längere Zeit, und es zeigt sich an solchen, dass die Doppelbrechung schliesslich in negativem Sinne fast ebenso stark ist, als vorher in positivem Sinne. So zeigte z. B. eine Fingersehne des Frosches in Alkohol ohne Gypsplatte zwischen gekreuzten Nicols Roth I. O. Nach 24stündigem Liegen in Nelkenöl wiederum Roth I. O, aber nun in negativem Sinne. Ein Längsschnitt eines entkalkten Radius vom Menschen zeigte in Alkohol an der dicksten Stelle + Himmelblau II. O. Nach dreistündigem Liegen in Nelkenöl —Roth I. O. Wäscht man die Präparate in Alkohol aus, so zeigen sie wieder die ursprüngliche positive Farbe, wie sie vor dem Versuche vorhanden war. Das Nelkenöl bewirkt weder Quellung noch irgend eine eingreifende Veränderung des Gewebes. Von der Thatsache, dass bei dieser Einwirkung des Nelkenöles thatsächlich die vorher positiv doppelbrechenden leimgebenden Bindesubstanzen in negativ einaxige umgewandelt werden, überzeugt man sich am bequemsten an Querschnitten von Röhrenknochen und an solchen der Lederhaut, an welchen neben der Länge nach

getroffenen Faserzügen und Bündeln immer auch reine Querschnitte von solchen zu sehen sind. Die letzteren bleiben nach wie vor zwischen gekreuzten Nicols neutral, was beweist, dass die optische Axe ihre Richtung bewahrt.

Es schien nun vor Allem von Interesse zu versuchen, ob unter den in der Mikroskopie angewendeten aufhellenden Flüssigkeiten sich ausser dem Nelkenöle auch noch andere finden, welche wie das Nelkenöl die Doppelbrechung der leimgebenden Gewebe umkehren.

Zunächst wurden versucht: Terpentinöl, Origanumöl, Bergamottöl, Cedernöl, Anisöl, Zimmtöl, ferner Kreosot und sogenannte flüssige Carbolsäure. Dabei zeigte sich, dass Zimmtöl, etwas schwächer als Nelkenöl, ebenfalls negative Doppelbrechung hervorrief, während die anderen ätherischen Öle die positive Doppelbrechung entweder nicht änderten, oder, wie das Terpentinöl, nur etwas verminderten. Dagegen bewirkten Kreosot und sogenannte flüssige Carbolsäure eine energische negative Doppelbrechung.

Sowohl Kreosot, als Carbolsäure lassen aber die leimgebenden Gewebe nicht intact, Sehnen quellen bald und verlieren dann die Doppelbrechung ganz; entkalkte Knochen sind widerstandsfähiger, allein auch diese werden etwas verändert, und nach dem Auswaschen in Alkohol kehrt die ursprüngliche positive Doppelbrechung nicht mehr vollständig in der ursprünglichen Stärke wieder. Im übrigen sind die Versuche mit Kreosot und Carbolsäure bequemer auszuführen, da eine vorausgehende sorgfältige Entwässerung in Alkohol, wie sie für das Gelingen der Versuche mit Nelkenöl nothwendig ist, nicht in Betracht kommt.

Da die sogenannte flüssige Carbolsäure sehr rasch und energisch die Umkehrung der Doppelbrechung bewirkt, wurden nun vorzüglich mit dieser Versuche angestellt, ob ausser den leimgebenden Geweben auch noch andere dieselbe optische Veränderung erleiden. Elastische Fasern des Nackenbandes vom Ochsen sind an Alkoholpräparaten schwach positiv doppelbrechend, dasselbe ist der Fall bei den elastischen Faser[illegible] in der Intima der Arterien. Diese elastischen Fa[illegible]
nun mit flüssiger Carbolsäure deutlich negativ

auch dann, wenn vorher die spärlich vorhandene leimgebende Substanz durch Essigsäure zur Qellung gebracht und dadurch optisch unwirksam geworden war. Dagegen zeigte die gefensterte Innenhaut einer Arteria plantaris pedis vom Kalbe in Alkohol keine Spur von Doppelbrechung, und nach der Behandlung mit Carbolsäure zeigte sich derselbe Befund. Elastische Substanz zeigt also ein verschiedenes Verhalten, je nach der Form, in welcher sie auftritt.

Die Linsenkapsel der Säugethierauges ist im natürlichen Zustande negativ doppelbrechend. Durch Carbolsäure wird die Doppelbrechung positiv.

Quergestreifte Muskelfasern, glatte Muskelbündel und thierische Haare behalten ihre positive Doppelbrechung sowohl in Carbolsäure als in Nelkenöl. Auch an Schnitten von einem menschlichen Nagel konnte durch Carbolsäure keine Veränderung der Doppelbrechung bewirkt werden.

Dagegen erleiden Chitinbildungen eine Umkehr der Doppelbrechung. Chitinsehnen aus dem Oberschenkel einer Heuschrecke *(Locusta viridissima)* zeigen in Alkohol eine schwache positive Doppelbrechung. Durch Carbolsäure kehrt sich die Doppelbrechung in eine deutlich negative um. Die Cuticula der Oberhaut einer grösseren Sphinxraupe zeigt, nach Entfernung der oberflächlichen, von krystallartigen Stäbchen durchsetzten Schichte, in Alkohol deutliche negative Doppelbrechung, d. h. in der Flächenansicht ist die Cuticula optisch unwirksam; an Falten und am Querschnitte erhöht sie die Farbe des Gypsgrundes, wenn der Schnitt, beziehungsweise die Falte in der Richtung der ersten Mittellinie der Gypsplatte orientirt sind, und erniedrigt sie bei dazu senkrechter Stellung. Da in dem letzteren Falle die optische Axe der Substanz der ersten Mittellinie der Gypsplatte parallel steht, folgt daraus der optisch negative Charakter dieser Cuticula. Durch Zusatz von Carbolsäure werden die Erscheinungen total umgekehrt, also in diesem Falle die optisch negative Substanz in eine optisch positive umgewandelt. Entsprechende Erscheinungen gab der hintere Flügel einer *Locusta viridissima.* Die Wandungen des Flügelgeäders erhöhten in Alkohol die Farbe des Gypsgrundes, wenn die Adern der ersten Mittellinie parallel standen, und wirkten

entgegengesetzt bei dazu senkrechter Stellung. Die eigentliche Cuticula des Flügels verhielt sich wie im früheren Falle. Durch Carbolsäure wurden wiederum die Färbungen in die entgegengesetzten verwandelt. Eine Umkehrung der Doppelbrechung wurde ferner bei den Sponginfasern des Badeschwammes erzielt. Endlich wurde eine deutliche Umkehrung der Doppelbrechung bei künstlich fibrillär und damit gleichzeitig positiv doppelbrechend gemachtem thierischen Schleime[1] beobachtet.

Dagegen blieb die ursprüngliche Doppelbrechung vollständig erhalten bei Seide, ferner bei Stärkekörnern, Holz, Bastfasern, Baumwolle und Kork. Doppelbrechende Stücke trockener Gelatinlamellen behalten ihre Doppelbrechung in Nelkenöl und in Carbolsäure. In Wasser gequollene Leimstücke werden in Carbolsäure trüb und undurchsichtig und zerfliessen endlich in eine schleimige Masse. Die Versuche mit Leim ergaben also ein Resultat, das keine bestimmte Deutung für die vorliegende Frage zulässt. Bemerkenswerth ist noch, dass roth gegerbtes Leder sowohl mit Nelkenöl als Carbolsäure, wenn auch viel langsamer als frisches Bindegewebe, eine Umkehrung der Doppelbrechung zeigt. Dagegen gelang der Versuch mit weiss gegerbtem Leder nur mit Carbolsäure, nicht aber mit Nelkenöl.

Aus diesen Versuchen geht zunächst die bemerkenswerthe Thatsache hervor, dass keineswegs beliebige organisirte oder quellungsfähige doppelbrechende Substanzen eine Umkehrung der Doppelbrechung durch die genannten Reagentien erfahren.

Anfänglich war ich geneigt, die in Rede stehende optische Reaction mit einer bestimmten Structur, und zwar mit der fibrillären Structur in Zusammenhang zu bringen. Dafür schien zu sprechen, dass sämmtliche leimgebende Gewebe einen fibrillären Bau zeigen und dass auch künstlich fibrillär gemachter thierischer Schleim die Reaction zeigt. Auch die Thatsache, dass Chitinsehnen und Sponginfasern eine Umkehrung der Doppelbrechung ergeben, liesse sich mit dieser Vorstellung in Einklang bringen. Für die Sponginfasern ist allerdings der fibrilläre Bau nicht mit Sicherheit nachgewiesen. Oscar Schmidt und Hyatt behaupten zwar, dass die Fasern der Hornschwämme

[1] Vergl. Ebner: Untersuchungen über die Ursachen der Anisotropie organisirter Substanzen. Leipzig, 1882, S. 227.

aus parallelen Fibrillen sich aufbauen; Koelliker und F. E. Schulze[1] konnten dies aber nicht bestätigen und nur eine Schichtung von übereinander liegenden Lamellen nachweisen. Nach eigenen Untersuchungen muss ich F. E. Schulze so weit beistimmen, dass der Längsaxe der Faser parallele Fibrillen sicher nicht vorhanden sind; dagegen lassen in Alkohol zerzupfte Fasern eine Zusammensetzung der Lamellen aus schräg gekreuzten Fibrillen erkennen.

Ist nun schon bei den Sponginfasern die fibrilläre Structur bestritten, so ist es vollständig zweifellos, dass die elastischen Fasern keinen fibrillären Bau haben, und auch in der Chitincuticula der Oberhaut einer Schmetterlingsraupe können Fibrillen nicht sicher nachgewiesen werden.

Auf der anderen Seite zeigen Gewebe von ausgezeichnet fibrillärem Baue, wie die quergestreiften und glatten Muskelfasern, ferner die Fasersubstanz der Wirbelthierhaare keine Umkehrung der Doppelbrechung. Es kann also kein Zweifel sein, dass die besprochene optische Reaction nicht in erster Linie mit der besonderen histologischen Structur, sondern mit der chemischen Beschaffenheit der Gewebe zusammenhängt. Leimgebende Substanz, Elastin, Chitin, Spongin sind charakteristisch für die Gewebe, welche durch die genannten Reagentien eine Umkehrung der Doppelbrechung erleiden, und ausserdem gelang die Reaction mit thierischem Schleim. Dagegen zeigen Gewebe, welche vorzüglich aus Hornsubstanz, aus Eiweisskörpern (Muskeln), aus Fibroin (Seide) und endlich aus Amylum und Cellulose bestehen, die Reaction nicht.

Nachdem die Versuche so weit geführt waren, schien es von Interesse, statt der unreinen Reagentien chemisch reine Präparate anzuwenden. Es lag die Vermuthung nahe, dass die besprochene Reaction den in den wirksamen Flüssigkeiten enthaltenen phenolartigen Verbindungen zuzuschreiben sei. Flüssige Carbolsäure besteht vorzüglich aus Benzophenol [$C_6H_5OH$], Buchentheerkreosot grösstentheils aus Guajakol [$C_6H_4—OCH_3—OH$] und Kreosol [$C_6H_3CH_3OCH_3OH$] und das rectificirte schwere Nelkenöl vorwiegend aus Eugenol [$C_6H_3C_3H_5OCH_3OH$].

[1] Zeitschrift für wissensch. Zoologie, Bd. XXXII (1879), S. 630 u. ff.

Es wurden nun Versuche mit chemisch reinem Benzophenol und mit Resorcin [$C_6H_4(OH)_2$], mit letzterem als zweiwerthigem Phenole gemacht. Herr College H. Weidel, welcher mich bei diesen Untersuchungen mit Rath und That förderte, hatte die besondere Güte, mir diese und andere Phenole und Phenolderivate in chemisch reinem Zustande zur Verfügung zu stellen, wofür ich demselben an dieser Stelle den besten Dank auszusprechen mich verpflichtet fühle.

Benzophenol kam zunächst in alkoholischer, Resorcin in wässeriger Lösung zur Anwendung. Die Phenolkrystalle wurden in eine eben zur Lösung hinreichenden Menge Alkohol gebracht. Diese Lösung wirkte ganz ähnlich wie flüssige Carbolsäure; die negative Doppelbrechung von entkalkten Knochenschnitten war in derselben stärker, als die ursprüngliche positive. Bei zunehmender Verdünnung mit Alkohol wurde die Wirkung allmälig schwächer, und wenn mehr als etwa die Hälfte Alkohol zu der concentrirten Lösung zugesetzt war, trat keine negative Doppelbrechung mehr auf.

Die Wirkung der gesättigten wässerigen Resorcinlösung ist relativ schwächer als jene des Benzophenols und wie bei flüssiger Carbolsäure mit Quellung verbunden. Sehnen werden bald desorganisirt und verlieren jede Spur von Doppelbrechung. Verdünnt man aber die gesättigte Resorcinlösung zur Hälfte mit Wasser, so bleibt die fibrilläre Structur der Sehne erhalten und dieselbe wird nach mehreren Stunden deutlich negativ doppelbrechend. Alkoholische concentrirte Resorcinlösung ruft energische negative Doppelbrechung hervor.

Da reines Phenol nur in 15 Theilen Wasser löslich ist, so schien zu erwarten, dass wässerige Lösungen nicht wirksam sein werden. Trotzdem bewirkte gesättigte wässerige Phenollösung an Knochenschnitten deutliche negative Doppelbrechung und bewahrte diese Wirkung noch nach der Verdünnung mit Wasser, wenn auch in weit schwächerem Grade.

Unter den früher angeführten ätherischen Ölen befinden sich solche, welche nur Kohlenwasserstoffe (Terpene) enthalten, wie das Terpentinöl und Bergamottöl, während das Anisöl, das nicht rectificirte Nelkenöl, das Cedern- und Origanumöl Gemische von sauerstoffhaltigen Benzolderivaten und Terpenen sind, das

Zimmtöl endlich ein nur sauerstoffhaltiges Öl, das vorzüglich Zimmtaldehyd $C_6H_5—C_3H_3O$ enthält, darstellt. Es lag nun die Vermuthung nahe, dass die aus Terpenen und sauerstoffhaltigen aromatischen Verbindungen gemischten Öle nur desshalb nicht dieselbe Wirkung wie rectificirtes Nelkenöl haben, weil sie mit Terpenen gemischt sind. In der That hebt schon eine verhältnissmässig geringe Beimischung von Terpentinöl zu rectificirtem Nelkenöle die besprochene optische Wirkung des letzteren auf. Origanumöl enthält Karvakrol, welches mit dem Thymol $C_6H_3CH_3C_3H_7OH$ isomer ist. Es wurde nun reines Thymol in wenig Alkohol gelöst. Diese alkoholische Thymollösung bewirkte aber durchaus nicht eine negative Doppelbrechung von Sehnen und Knochen, woraus hervorgeht, dass keineswegs alle phenolartigen Verbindungen die besprochene Wirkung haben.

Es wurde nun eine ganze Reihe von aromatischen Verbindungen, theils reine Kohlenwasserstoffe, theils andere Verbindungen, vorzüglich aber Phenole und deren Derivate untersucht.

Im Folgenden sind die Resultate, welche mit verschiedenen aromatischen Verbindungen erhalten wurden, übersichtlich zusammengestellt, und zwar nach der Wirkung, welche bei Behandlung entkalkter Knochenschnitte mit den betreffenden Reagentien eintrat.

Diejenigen Reagentien, welche mit fetter Schrift hervorgehoben sind, waren im Laboratorium Prof. Weidel's rein dargestellt, die übrigen wurden von chemischen Fabriken bezogen und nicht weiter auf ihre Reinheit geprüft. Der Übersichtlichkeit wegen wurden auch die früher erwähnten Reagentien, welche, wie die ätherischen Öle, Gemische sind, in das nachstehende Verzeichniss aufgenommen.

I. Die Doppelbrechung wird stark negativ:

1. **Benzophenol** in wässeriger und in alkoholischer Lösung. In concentrirter Lösung mit merklicher Quellung, in etwas verdünnter Lösung ohne Quellung.

2. **Brenzkatechin (Orthodioxybenzol)** in wässeriger und alkoholischer Lösung. Bewirkt starke Quellung und färbt die Schnitte dunkel blauschwarz. Wirkt schwächer als Benzophenol und Resorcin.

3. **Resorcin (Metadioxybenzol)** zeigt unter den drei typischen zweiwerthigen Phenolen die stärkste Wirkung. Bewirkt in alkoholischer und wässeriger concentrirter Lösung Quellung; in verdünnten Lösungen jedoch nicht mehr; ruft aber auch in diesen noch deutliche negative Doppelbrechung hervor.

4. **Metaoxybenzoësäure.** In alkoholischer Lösung ohne Quellung. Concentrirte Lösung, zur Hälfte mit Alkohol verdünnt, macht die Schnitte fast neutral. Wässerige Lösung unwirksam.

5. **Paraoxybenzoësäure.** Wirkt ähnlich, aber noch stärker wie die vorhergehende. Gesättigte alkoholische Lösung, zur Hälfte verdünnt, macht die Schnitte noch deutlich negativ doppelbrechend.

6. Trinitrophenol (Pikrinsäure) in wässeriger Lösung ohne Quellung.

7. Guajakol hellt stark auf und bewirkt mässige Quellung.

8. Metakresol (von Merk in Darmstadt) wirkt stark aufhellend, negative Doppelbrechung sehr stark, stärker als die ursprüngliche positive. Quellung mässig.

9. Metaxylenol (von Merk in Darmstadt) wirkt ähnlich (etwas schwächer) wie das vorhergehende.

10. Kreosol wirkt ähnlich wie das vorhergehende.

11. Kreosot.

12. Nelkenöl (von Grübler in Leipzig).

13. Bittermandelöl (Benzaldehyd).

14. Zimmtöl.

II. Die Doppelbrechung wird sehr schwach negativ:

1. **Hydrochinon (Paradioxybenzol),** in gesättigter alkoholischer Lösung, wirkt unter den drei typischen zweiwerthigen Phenolen am schwächsten. Wässerige Lösung unwirksam. Keine Quellung.

2. **Pyrogallol (1, 2, 3-Trioxybenzol)** in gesättigter, wässeriger Lösung bewirkt merkliche Quellung und intensive Braun- bis Schwarzfärbung. Verdünnte Lösungen bewirken keine negative Doppelbrechung.

3. Käufliche, sogenannte reine Gerbsäure in concentrirter wässeriger Lösung.

III. Die Doppelbrechung wird nahezu auf Null herabgedrückt; es tritt aber keine deutliche negative Doppelbrechung auf:

1. Benzoësäure in concentrirter alkoholischer Lösung.
2. **Orthooxybenzoësäure (Salicylsäure)** ebenso.
3. Phloroglucin (1, 3, 5-Trioxybenzol) ebenso.
4. α-Pthalsäure ebenso.
5. Amidobenzol (Anilin von Grübler in Leipzig).

IV. Die Doppelbrechung wird nicht merklich verändert oder nur wenig schwächer:

Benzol, Toluol, Xylole, Mirbanöl (Nitrobenzol), Hippursäure (in alkoholischer Lösung), Terpentinöl (schwächt), Cedernöl, Bergamottöl, Anisöl, Origanumöl, Diphenylamin (in concentrirter alhoholischer Lösung), Phenylhydrazin (ebenso), Thymol (ebenso), α-Naphtol (schwächt in concentrirter alkoholischer Lösung etwas die Doppelbrechung), Naphtalin (ebenso), Monobromnaphtalin, Alizarin (in concentrirter alkoholischer Lösung färbt die Schnitte stark; trotzdem bleibt die positive Doppelbrechung deutlich erkennbar).

---

Aus den im Vorstehenden mitgetheilten Beobachtungen ergibt sich, dass vor Allem einwerthige Phenole (Benzophenol, Trinitrophenol, Metakresol, Metaxylenol) energische negative Doppelbrechung hervorrufen, während von den drei typischen Dioxybenzolen nur die Ortho- und die Metaverbindung, nicht aber die Paraverbindung stark wirksam sind. Von den drei einfachen Trioxybenzolen wurden nur zwei untersucht, die beide wenig wirksam sich erwiesen. Von den drei Oxybenzoësäuren wirkt die Paraverbindung am stärksten, etwas weniger die Meta- und fast gar nicht die Orthoverbindung. Ausser Phenolen und Phenolsäuren erwiesen sich auch Öle, welche Aldehyde enthalten (Benzaldehyd im Bittermandelöle, Zimmtaldehyd im Zimmtöle), als sehr wirksam.

Unwirksam oder nur in geringem Grade die positive Doppelbrechung vermindernd sind: Hippursäure, Thymol, α-Naphtol, Alizarin, Diphenylamin, Phenylhydrazin, Nitrobenzol, die Kohlen-

wasserstoffe (Benzol, Toluol, Xylole, Terpene, Naphtalin) und Monobromnaphtalin.

Unter den stark wirksamen Verbindungen finden sich nur Phenole, Phenolsäuren und Aldehyde. Es lässt sich aber nicht behaupten, dass alle phenolartigen Verbindungen wirksam seien, und es könnten erst eingehendere Untersuchungen darüber Aufklärung bringen, welche besondere chemische Structur den betreffenden Verbindungen zukommen muss, um die besprochene Reaction hervorzurufen. Es muss sich hiebei um anscheinend geringe Verschiedenheiten handeln, wie aus der bereits hervorgehobenen Thatsache hervorgeht, dass die drei isomeren Dioxybenzole und die drei isomeren Oxybenzoësäuren in sehr verschiedenem Grade wirksam sind. Unter den Dioxybenzolen zeigt die Metaverbindung die stärkste, die Paraverbindung die schwächste Wirkung; unter den Oxybenzoësäuren ist dagegen die Paraverbindung die am meisten und die Orthoverbindung die am wenigsten wirksame.

Um nun einen Anhaltspunkt dafür zu gewinnen, ob auch noch andere Stoffe als Verbindungen der Phenolreihe im Stande sind leimgebende Gewebe negativ doppelbrechend zu machen, wurden auf gut Glück gleichsam Stichproben mit zahlreichen Substanzen gemacht. Zu diesen Versuchen wurden ausschliesslich Schnitte entkalkter Knochen verwendet, und zwar aus dem Grunde, weil solche Schnitte auch gegen Reagentien, welche die leimgebenden Gewebe zerstören, viel widerstandsfähiger sind als z. B. Sehnen. Solche das leimgebende Gewebe schliesslich desorganisirende Reagentien bewirken im Anfange meistens eine starke Verdickung des Gewebes in den Richtungen senkrecht zur Faserung und eine mehr weniger ausgiebige Verkürzung in der Richtung der Faser, ein Vorgang, den man kurz als Quellung zu bezeichnen pflegt. Bei Sehnen führt die Quellung meistens sehr rasch zur völligen Vernichtung der Doppelbrechung; bei Knochenlängsschnitten bleibt aber auch bei Anwendung sehr eingreifender Reagentien noch relativ lange Zeit die positive Doppelbrechung, wenn auch in wesentlich vermindertem Grade erhalten. In der folgenden Aufzählung bedeutet st. Q. nach dem Namen des Reagens, dass dasselbe starke Quellung hervorruft.

Ein grosser Theil der angewendeten Reagentien bewirkt keine merkliche Quellung und erhält die Doppelbrechung vollständig, oder aber vermindert dieselbe ohne merkliche Veränderung des Gewebes, indem sie nach dem Auswaschen wieder vollständig in der ursprünglichen Stärke wiederkehrt. Letztere Wirkung hat z. B. Natriumchlorid.[1]

Die versuchten Reagentien wurden, soweit sie in Wasser löslich sind, in concentrirter oder gesättigter Lösung angewendet. Flüchtige Flüssigkeiten, wie Äther, Schwefelkohlenstoff, etc. kamen in gut verschlossene Gläser, in welchen die Schnitte 24 Stunden lang lagen, um dann rasch mit dem Deckglase bedeckt untersucht zu werden. In Flüssigkeiten, welche sich nicht mit Wasser mischen, kamen die Schnitte aus absolutem Alkohol oder aus Äther. Bei allen im Folgenden angeführten Versuchen wurde niemals eine Umkehrung der Doppelbrechung beobachtet; es blieb vielmehr stets deutliche, wenn auch oft stark verminderte positive Doppelbrechung erhalten. Die untersuchten Reagentien sind, mit Ausschluss der schon früher ausführlich besprochenen aromatischen Verbindungen, folgende:

Schwefelsäure (st. Q.), Salzsäure (st. Q.), Salpetersäure (st. Q.), Orthophosphorsäure (st. Q.), Metaphosphorsäure (glasige Phosphorsäure in wenig Wasser gelöst), Borsäure, Ätznatron (st. Q.), Natriumchlorid (schwächt), Natriumsulfat, neutrales und basisches Natriumphosphat, Natriumbicarbonat, Ätzkali (st. Q.), Kaliumchlorid (schwächt, aber weniger als Natriumchlorid), Kaliumjodid (mässige Q.), Kaliumdichromat, Kaliumacetat, Kaliumtartrat, Ätzammoniak, Ammoniumchlorid, Ammoniummolybdat, Ammoniumalaun, Calciumchlorid (st. Q.), Baryumchlorid, Magnesiumsulfat, Zinkchlorid (st. Q.), Cuprisulfat, Silbernitrat (st. Q.), Mercurichlorid, basisches Bleiacetat, Ferrum sesquichloratum (st. Q.), Ferrosulfat, Ferrocyankalium.

Benzin, Petroleum, Paraffinöl, Methylalkohol, Formalin (Formaldehyd), Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Äthylalkohol (schwächt), Äthyläther, Aceton (ergibt stärkere positive Doppelbrechung als Alkohol, aber schwächere als Wasser), Chloralhydrat (st. Q.), Ameisensäure (st. Q.), Essigsäure (st. Q.), Oxalsäure, Gährungsmilchsäure (st. Q.), Weinsäure (st. Q.), Harnstoff,

[1] V. v. Ebner, l. c. S. 54.

Glycerin (schwächt), Olivenöl, Leinöl, Traubenzucker, Rohrzucker.

Bezüglich des Ätznatrons und des Ätzkalis ist noch zu erwähnen, dass die Quellung nicht eintritt, wenn man in sehr concentrirte Lösungen den vorher mit Filterpapier abgetrockneten Schnitt einlegt. Erst wenn die Lösung mit Wasser stärker verdünnt wird, tritt rasch ausgiebige Quellung auf. Ätzammoniak macht Knochenschnitte weder in concentrirter, noch in verdünnter Lösung quellen.

Es frägt sich nun, wie die eigenthümliche optische Reaction der leimgebenden und einiger anderer Gewebe auf phenolartige Verbindungen zu erklären sei.

Wie schon früher bemerkt wurde, kann nicht daran gedacht werden, dass die histologische Structur dabei die wesentliche Rolle spiele. Alle im Vorstehenden mitgetheilten Erfahrungen scheinen vielmehr darauf hinzuweisen, dass es sich um einen chemischen Vorgang handle, denn damit würde ja am einfachsten begreiflich, dass die Reaction einerseits an bestimmte Gewebe bildende Substanzen, anderseits an eine Gruppe von Reagentien, die ausschliesslich der aromatischen, speciell der Phenolreihe angehören, gebunden ist. Allein dieser Auffassung stellen sich bei genauerer Erwägung eigenthümliche Schwierigkeiten entgegen, Schwierigkeiten, welche eine grosse Ähnlichkeit haben mit jenen, die bei der Erklärung der technischen und histologischen Färberei in Frage kommen.

Das Wesen des Färbungsvorganges ist noch wenig aufgeklärt. Während man früher denselben als eine Oberflächenattraction, als Adsorption, bei welcher chemische Umsetzungen keine Rolle spielen, ansah, ist die Mehrzahl der Autoren, welche sich in neuerer Zeit mit der principiellen Seite der histologischen Färberei beschäftigt haben, geneigt, eine chemische Bindung der Farbestoffe durch gewisse Gewebebestandtheile anzunehmen. So Ehrlich,[1] Unna,[2] Griesbach[3] und Paul Mayer.[4]

---

[1] Charité-Annalen, 1886.

[2] Archiv für mikroskop. Anatomie, Bd. XXX, 1887.

[3] Zeitschr. für wissensch. Mikroskopie, Bd. V, 1888, S. 314.

[4] Mittheilungen aus der zoolog. Station zu Neapel, Bd. X, 1. Heft (1891) und 3. Heft (1892).

Nur Gierke[1] hält daran fest, dass im Allgemeinen die histologische Tinction durch den physikalischen Process der Oberflächenattraction zu Stande komme, wenn er auch nicht in Abrede stellt, dass in einzelnen Fällen chemische Processe daneben eine Rolle spielen, wie insbesondere dann nicht zu bezweifeln ist, wenn ein und derselbe chemisch reine Farbestoff an einem und demselben Präparate verschiedene Gewebeelemente in verschiedenen Farbentönen färbt. Ein chemischer Vorgang liegt ausserdem allen jenen Färbungen zu Grunde, welche durch das Lösungsmittel der Farbe nicht mehr ausgewaschen werden können; sie beruhen in jenen Fällen, in welchen sogenannte Beizen eine Rolle spielen, auf der Bildung eines unlöslichen Niederschlages des Farbestoffes. Dass bei der histologischen Färbung mit Hämatoxylin- und mit Carminpräparaten etwas derartiges stattfindet, ist wohl anzunehmen, und Paul Mayer macht es wahrscheinlich, dass bei der Färbung mit Hämatoxylin-Alaunlösungen die Bildung eines Niederschlages von Hämateïn-Thonerde das Wesentliche sei.

Etwas anderes ist es mit den unechten Färbungen, die durch das reine Lösungsmittel des Farbestoffes wieder aus dem Gewebe ausgewaschen werden können; für diese Färbungen muss man mindestens die Möglichkeit zugeben, dass eine chemische Umsetzung nicht stattfinde, dass vielmehr der Farbestoff durch rein physikalische Anziehungen, durch Oberflächenattraction festgehalten werde. Mit dieser letzteren Art von Färbung hat nun offenbar die Imbibition von farblosen Flüssigkeiten in doppelbrechende Gewebe, deren optischen Charakter sie ändern, der aber nach dem Auswaschen fast im ursprünglichen Zustande wiederkehrt, eine Analogie. In beiden Fällen handelt es sich um auffallende Änderungen der physikalischen Eigenschaften der Gewebe, deren Ursache vielleicht in chemischen Veränderungen der Substanz gelegen sein kann. Während aber eine allgemein giltige Entscheidung dieser Frage bezüglich der Färbungen wohl nicht gegeben werden kann, bietet die Veränderung der Doppelbrechung

[1] »Färberei zu mikroskopischen Zwecken.« Braunschweig, 1885, und Zeitschr. für wissensch. Mikroskopie, Bd. I und II.

experimentelle Mittel, wenigstens einige mögliche Vorstellungen über die zu Grunde liegenden Vorgänge auf ihre Zulässigkeit näher zu prüfen.

Gewisse Reagentien, wie namentlich das Nelkenöl, verändern das Gewebe selbst nicht, indem sie durch Alkohol wieder ausgewaschen werden können und nun das Gewebe in einem Zustande zurücklassen, der in Beziehung auf die Doppelbrechung genau derselbe ist, wie er vor der Anwendung des Reagens bestand. Für alle Reagentien gilt dieser Satz nicht; concentrirtes Benzophenol, Resorcin etc. bewirken eine bleibende Veränderung der leimgebenden Substanz durch Quellung, und das Mass der positiven Doppelbrechung, das vor der Einwirkung des Reagens bestanden hat, lässt sich durch Auswaschen nicht mehr herstellen. Bei den letztgenannten Reagentien wird mit zunehmender Verdünnung die Quellung immer weniger merklich, und es ist bald ein Punkt erreicht, wo dieselbe überhaupt nicht mehr eintritt, und es liegt die Vermuthung nahe, dass der letztere Zustand von jenem ausgesprochener Quellung nur graduell verschieden ist.

Die Natur der Quellung im Allgemeinen ist nicht ganz klar, doch sprechen verschiedene Thatsachen dafür, dass bei den typischen Quellungsvorgängen ein chemischer Process, eine Hydratbildung, eine wesentliche Rolle spielt.[1] Für die hier vorliegende Frage ist, wie immer man dieselbe betrachten mag, die Quellung nicht die wesentliche Erscheinung, da es ja viele Reagentien gibt, welche leimgebende Gewebe sehr stark quellen machen, ohne die positive Doppelbrechung in eine negative zu verwandeln. Immerhin kann die Thatsache, dass unter den Reagentien, welche die positive Doppelbrechung in eine negative umwandeln, auch mehrere solche sind, welche starke Quellung bewirken, zur Stütze der Ansicht herangezogen werden, dass diese Reagentien auf die Gewebe chemisch einwirken und dadurch die negative Doppelbrechung hervorrufen. Wenn man nun diese Ansicht näher zu präcisiren sucht, so könnte man zunächst daran denken, dass sich eine bestimmte chemische Verbindung in fester krystallinischer Form im Gewebe aus-

[1] Vergl. O. Lehmann, Molecularphysik. Leipzig 1888, Bd. I, S. 548.

scheide, ohne dass jedoch die Krystalle als solche mikroskopisch nachweisbar wären.

Letztere Vorstellung, welche den Anhängern der Nägeli'schen Micellartheorie wohl die nächstliegende wäre, ist aber nicht aufrecht zu erhalten. Denn wenn man auch die Möglichkeit zugeben wollte, dass in allen Fällen eine, vorläufig unbekannte chemische Verbindung in Form von optisch negativ, oder — bei der Linsenkapsel und den Chitinhäuten — von optisch positiv wirkenden Krystallen, in Abhängigkeit von der Structur des Gewebes gleichmässig orientirt sich ausscheide, so ist diese Vorstellung mit Rücksicht auf die Thatsachen zu verwerfen, welche man beim allmäligen Erwärmen eines durch Reagentien negativ doppelbrechend gemachten Präparates beobachtet.

Im Allgemeinen verschwindet beim Erwärmen die negative Doppelbrechung und geht schliesslich in eine positive über, während beim Erkalten die negative Doppelbrechung wiederkehrt. Ambronn[1] hat zwar gerade aus der Thatsache, dass bei gewissen pflanzlichen Cuticularbildungen und bei Kork die Doppelbrechung durch Erwärmen verschwindet und beim Erkalten wiederkehrt, das Vorhandensein von Krystallen, welche schmelzen und sich wieder ausscheiden, erschlossen, und ich will hier nicht erörtern, ob dieser Schluss für die von Ambronn untersuchten Objecte eine Berechtigung hat. Für die uns hier beschäftigende Frage ist die Annahme einer Einlagerung von Krystallen, welche beim Erwärmen verschwinden und beim Erkalten sich wieder ausscheiden, desswegen absolut ausgeschlossen, weil die negative Doppelbrechung nicht bei einer bestimmten Temperatur verschwindet, sondern bei steigender Erwärmung ganz allmälig sinkt und endlich sich umkehrt. Krystalle haben aber einen bestimmten Schmelzpunkt. Es müsste also eine bestimmte Temperatur gefunden werden, bei welcher die von Krystallen herrührende Doppelbrechung plötzlich verschwindet und unterhalb welcher dieselbe plötzlich wieder auftritt.

Dass davon keine Rede sein kann, mögen folgende Versuche belegen, welche mit dem heizbaren Objecttische nach

[1] Berichte der Deutschen bot. Gesellsch. 1888, Bd. VI; Berichte der mathem.-physikal. Classe der königl. Sächs. Gesellsch. d. Wissensch., 1890.

M. Schultze vorgenommen wurden. Ein Längsschnitt eines entkalkten Röhrenknochens zeigte in Nelkenöl liegend über der Gypsplatte Purpur II. 0, in der Richtung der ersten Mittellinie orientirt an einer bestimmten Stelle bei 15° C. hellgelb I. 0. Die Farben änderten sich nun bei steigender Temperatur in folgender Weise. Bei 25° Braungelb I. 0, bei 30° Orange I. 0, bei 37° Roth I. 0, bei 42° war die Farbe des Gypsgrundes erreicht, bei 47° Violett II. 0, also bereits positive Färbung, bei 55° Blau II. 0. Beim Abkühlen folgten in umgekehrter Reihe dieselben Farben. Der Versuch wurde mit demselben Erfolge wiederholt, doch muss bemerkt werden, dass andere Stellen desselben Schnittes noch bei Temperaturen negative Färbung zeigten, bei welchen die untersuchte Stelle bereits deutliche positive Färbung angenommen hatte, was ohne weiteres schon beweisen würde, dass nicht eine bestimmte Temperatur für das Verschwinden der negativen Doppelbrechung entscheidend ist. Die Stelle, welche untersucht wurde, entsprach einem ziemlich rein radialen Längsschnitte eines Lamellensystemes, das an den Enden abgeschnitten und daher in mechanischem Sinne durch die umgebenden Theile wenig gespannt war.

Um nun den Einfluss zu prüfen, welchen die Configuration des Schnittes, beziehungsweise die gegenseitige Spannung der Fasersysteme auf die Änderung der Doppelbrechung durch steigende Temperatur haben muss, wurde vergleichsweise ein Knochenquerschnitt genommen und an demselben ein negativ doppelbrechendes Havers'sches Ringsystem eingestellt, in welchem also die Faserung ringförmig in sich selbst zurückläuft. Das Ringsystem zeigte bei 15° C. in den beiden Quadranten des Ringes, deren Faserung parallel zur ersten Mittellinie der Gypsplatte Purpur II. 0 lief, Gelb I. 0; in den beiden Quadranten, welche senkrecht zur ersten Mittellinie der Gypsplatte liefen, Blau II. 0. Die Temperatur musste bis auf 65° C. erhöht werden, bis endlich die Doppelbrechung verschwand, und erst bei 70° zeigte sich eine eben wahrnehmbare positive Doppelbrechung, indem die steigenden und sinkenden Farben ihren Platz vertauscht hatten. Während also in dem früheren Versuche die Umkehr der Doppelbrechung schon bei 47° erfolgt war, zeigte sie sich in diesem zweiten Versuche erst bei einer um 23° höheren

Temperatur, was hinreichend beweist, dass die negative Doppelbrechung nicht von Krystallen herrühren kann.

Diesen beiden Versuchen entsprechend wurden bei anderen Objecten wieder andere Temperaturen für die Umkehr der Doppelbrechung gefunden, die niedrigsten bei Sehnen, bei welchen die völlig parallel gelagerten an ihren Enden abgeschnittenen Fibrillen bei mechanischer Ausdehnung und Zusammenziehung sich offenbar viel weniger gegenseitig behindern, als in dem viel complicirter gefaserten Knochengewebe. An Fingersehnen des Frosches konnte das Verschwinden der negativen Doppelbrechung an manchen Stellen schon bei 30° beobachtet werden.

Eine andere Reihe von Erfahrungen, welche ebenfalls mit der Krystallhypothese nicht in Einklang stehen, ergeben die Versuche mit Verdünnung der, negative Doppelbrechung hervorrufenden, Reagentien. Man macht mit allen diesen Reagentien die Erfahrung, dass sie, in möglichst concentrirter Lösung angewendet, die stärkste negative Doppelbrechung hervorrufen. Verdünnt man die Lösung, so wirken sie weniger und es kommt dann ein Mass der Verdünnung, bei welchem das Präparat fast isotrop wird, d. h. neben schwach positiv und schwach negativ doppelbrechend wirkenden Stellen kommen auch zahlreiche unwirksame vor, die diese Unwirksamkeit nicht dem Umstande verdanken, dass der Schnitt senkrecht zur optischen Axe der Fasern geführt ist, und endlich kommt bei weiterer Verdünnung erst schwache, dann bei noch weiterer Verdünnung stärkere positive Doppelbrechung zur Beobachtung.

Würde es sich um Ausscheidung von Krystallen handeln, so müsste man wohl erwarten, dass dieselbe bei einer bestimmen Concentration der Lösung erfolgt, und es wäre ja denkbar, dass im imbibirten Gewebe diese Ausscheidung bei einer Concentration stattfindet, bei welcher die freie Flüssigkeit durchaus keine Krystallausscheidung zeigt. Es wäre aber unbegreiflich, dass bei geringer Concentration der Flüssigkeit eine schwache negative Doppelbrechung durch Krystallausscheidung bedingt sein soll, dass also gewissermassen die Zahl der ausgeschiedenen Krystalle mit der Concentration ganz allmälig abnehmen würde.

Die Versuche über die Wirkung allmälig verdünnter Lösungen sind etwas umständlich. Denn ebenso wenig, als die volle Wirkung einer Flüssigkeit bei Zusatz zu einem Präparate momentan eintritt, zeigt sich der Erfolg der Übertragung eines Schnittes aus einer concentrirteren in eine verdünntere Lösung und umgekehrt — sofort. Man muss in beiden Fällen längere Zeit, oft mehrere Stunden warten bis ein constanter, sich nicht mehr ändernder Erfolg eingetreten ist. Dies ist mit Rücksicht auf die anderweitigen Erfahrungen bei Imbibitionsvorgängen begreiflich. Als Beispiele solcher Versuche seien folgende angeführt.

Ein Knochenlängsschliff zeigte in Alkohol an der dicksten Stelle Hellblau II. O. im positiven Sinne. In einer sehr concentrirten alkoholischen Lösung reinen Phenols nahm der Schnitt bald negative Färbung an, welche im Laufe einer Stunde auf Roth II. O. im negativen Sinne stieg. Nun wurde die Phenollösung mit einem gleichen Theile Alkohol verdünnt. Die Farbe sank allmälig; nach 24 Stunden war das Maximum Hellweiss I. O. in negativem Sinne. Nun wurde diese Lösung weiter mit beiläufig dem halben Volum Alkohol verdünnt; die negative Färbung verschwand vollständig und stieg nun in positivem Sinne auf Hellgelb I. O.

Mit gesättigter wässeriger Phenollösung tritt bei Knochenschnitten bereits merkliche Quellung auf, was bei geringerer Concentration der Lösung nicht mehr der Fall ist. Es wurden daher bei den folgenden Versuchen nur wässerige Phenollösungen bis zu solchen Concentrationen angewendet, welche das Gewebe nicht merklich veränderten.

Ein Knochenschnitt, welcher in Wasser im Maximum Indigo II. O. im positiven Sinne zeigte, wurde in eine Mischung von 10 Volumtheilen gesättigter Phenollösung und 5 Volumtheilen Wasser gebracht. Nach 24 Stunden war die Farbe Hellweiss I. O. im negativen Sinne. Hierauf wurde der Schnitt in ein Gemisch von 10 Theilen concentrirter Phenollösung mit 2 Theilen Wasser gebracht. Nach ungefähr anderthalb Stunden war die Farbe auf Hellgelb I. O. im negativen Sinne gestiegen.

Der folgende Versuch wurde in der Weise angestellt, dass in eine Reihe von kleinen Deckeldosen mit flachem Boden Gemische von gesättigter Phenollösung mit Wasser in steigender Concentration abpippettirt wurden.

In jede Schale wurde dann ein dünner, mit dem Mikrotom angefertigter Knochenlängsschnitt, der im Maximum die Farbe Hellweiss I. O. bis höchstens Hellgelb I. O. im positiven Sinne zeigte, eingelegt und die Wirkung nach 24 Stunden untersucht. Das in folgender Tabelle zusammengestellte Resultat ist, dass in Gemengen von ungefähr 20 Theilen gesättigter Phenollösung mit 14 Theilen Wasser die Doppelbrechung von Knochenschnitten nahezu aufgehoben wird, während in geringeren Concentrationen die Schnitte deutlich positiv bleiben, in Concentrationen dagegen, die mehr gesättigte Phenollösung enthalten, in steigendem Masse negativ doppelbrechend werden. Ganz neutral werden die Schnitte nie; es sind besonders die unmittelbar um die Gefässcanäle gelegenen Havers'schen Lamellensysteme, welche bereits negativ doppelbrechend erscheinen, während verschiedene Grundlamellensysteme noch schwache Färbungen im entgegengesetzten Sinne erkennen lassen. Um sicher zu gehen, dass die Concentration der Lösung bei der Untersuchung constant bleibe, wurden die Schnitte in den Glasdosen bei schwacher Vergrösserung mit dem polarisirenden Mikroskope untersucht. Es musste daher vorher eine Auswahl unter den Glasdosen getroffen werden, um solche zu finden, deren Boden nicht merklich doppelbrechend ist.

| Nummer der Schale | Volum der gesättigten wässerigen Phenollösung in Cubikcentimetern | Volum des Wassers in Cubikcentimetern | Optisches Verhalten des Schnittes |
|---|---|---|---|
| 1 | 2·0 | 2·0 | Deutlich positiv doppelbrechend. |
| 2 | 2·0 | 1·5 | Sehr schwach positiv doppelbrechend, viele neutrale Stellen. |
| 3 | 2·0 | 1·4 | Fast neutral. |
| 4 | 2·0 | 1·3 | Fast neutral, doch längs der Gefässe deutlich negativ. |
| 5 | 2·0 | 1·0 | Negativ doppelbrechend. Lavendelgrau I. O. |
| 6 | 2·0 | 0·8 | Negativ doppelbrechend. Bläulich-Weiss I. O. |
| 7 | 2·0 | 0·5 | Negativ doppelbrechend. Weiss I. O. |

Während es leicht ist, gesättigte wässerige Phenollösungen herzustellen, ist es mit einigen Schwierigkeiten verbunden, Resorcin in Wasser bis zur Sättigung aufzulösen. Die Krystalle zerfliessen förmlich im Wasser, und bald entsteht eine ziemlich dicke, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die nun beim ruhigen Stehen nur wenig mehr löst, weil die am Boden sich bildende gesättigte Lösung äusserst langsam in die höheren Flüssigkeitsschichten diffundirt. Schüttelt man aber die Flüssigkeit fortwährend, so nimmt sie im Laufe weniger Tage eine schwach braune Färbung an.

Die von mir benützten gesättigten wässerigen Resorcinlösungen waren etwas braun gefärbt. Concentrirte wässerige Resorcinlösungen bewirken starke Quellung des Gewebes; erst bei Verdünnungen mit dem gleichen Volum Wasser hört diese Wirkung auf. Bei weiterer Verdünnung ist deutliche negative Doppelbrechung zu beobachten, welche endlich in einem Gemenge von einem Theile gesättigter Resorcinlösung und zwei Theilen Wasser unmerklich wird und bei noch weiterer Verdünnung in eine positive Doppelbrechung übergeht. Die Versuche wurden ähnlich wie jene mit der wässerigen Lösung des Phenols ausgeführt. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

| Nummer der Schale | Volum der gesättigten Resorcinlösung in Cubikcentimetern | Volum des Wassers in Cubikcentimetern | Verhalten des Schnittes |
|---|---|---|---|
| 1 | 2·0 | 5·0 | Sehr schwach positiv doppelbrechend, theilweise neutral. |
| 2 | 2·0 | 4·0 | Fast neutral, einzelne negativ doppelbrechende Stellen. |
| 3 | 2·0 | 3·5 | Schwach negativ doppelbrechend, dunkel lavendelgrau. |
| 4 | 2·0 | 3·0 | Negativ doppelbrechend, hell lavendelgrau. |
| 5 | 2·0 | 2·5 | Negativ doppelbrechend, bläulichweiss. |

| Nummer der Schale | Volum der gesättigten Rosorcin-lösung in Cubik-centimetern | Volum des Wassers in Cubik-centimetern | Verhalten des Schnittes |
|---|---|---|---|
| 6 | 2·0 | 2·0 | Stark nega iv doppelbrechend. Keine Quellung. |
| 7 | 2·0 | 1·5 | Merkliche Quellung } Negativ doppel-brechend. |
| 8 | 2·0 | 1·0 | Deutliche Quellung } Negativ doppel-brechend. |
| 9 | 2·0 | 0·5 | Starke Quellung } Negativ doppel-brechend. |

Das Trinitrophenol (Pikrinsäure) unterscheidet sich von dem Phenol und dem Resorcin bezüglich seiner Wirkung dadurch, dass es auch in gesättigter wässeriger Lösung, wie bekannt, keine Quellung der leimgebenden Fasern hervorruft. Zu genaueren Untersuchungen eignet sich die Pikrinsäure desshalb nicht, weil die intensiv gelbe Farbe des Gewebes die Beurtheilung der Interferenzfarben erschwert und z. B. blaue Interferenzfarben in intensiv grüne umwandelt. Immerhin konnte constatirt werden, dass gesättigte Pikrinsäure, mit mehr als zwei Volumtheilen Wasser verdünnt, Knochenschnitte noch negativ doppelbrechend macht, und dass dann auch hier bei weiterer Verdünnung endlich positive Doppelbrechung auftritt.

Alle diese Erfahrungen lassen also die Annahme, dass es sich um krystallinische Ausscheidungen handle, unannehmbar erscheinen und drängen zu der Vorstellung, dass es sich um moleculare Spannungen handle, welche die imbibirte Flüssigkeit in dem Gewebe hervorruft, und zwar Spannungen, welche den in den natürlichen Geweben vorhandenen entgegengesetzt sind und dieselben in Beziehung auf die Doppelbrechung übercompensiren.

Da keineswegs jede beliebige Flüssigkeit diese Wirkung hervorbringt, sondern, soweit bisher ermittelt werden konnte, nur Flüssigkeiten, welche Verbindungen der Phenolreihe enthalten, so muss diese optische Wirkung mit dem molecularen Baue der Phenole in einem Zusammenhange stehen; es ist aber vorläufig nicht möglich, eine detaillirtere Vorstellung über den

molecularen Vorgang zu entwickeln. Dass der Erscheinung ein chemischer Process zu Grunde liegt, muss angenommen werden; aber man kann sich nicht denken, dass es sich um Ausscheidung einer bestimmten Verbindung in der festen Substanz handle, da die Wirkung mit der Concentration und Verdünnung des Reagens allmälig zu- und abnimmt. Eher könnte man daran denken, dass sich sogenannte physikalische Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen bilden, die die leimgebende Substanz, das Chitin u. s. f. mit dem Reagens eingehen.

So unklar die eigentliche Ursache der Erscheinung ist, so kann doch soviel mit Bestimmtheit ausgesprochen werden, dass es sich bei den durch Reagentien künstlich negativ doppelbrechend gemachten Geweben um etwas wesentlich Anderes handelt, als bei jenen colloiden Substanzen, welche, wie beschränkt gequollenes Kirschgummi und Traganth, gegen Spannungen optisch anomal reagiren.[1] Diese letzteren Substanzen haben die Eigenschaft, dass sie bei Zug mit zunehmender Spannung immer stärker negativ doppelbrechend werden.

Die durch Reagentien negativ doppelbrechend gemachten entkalkten Knochen und Sehnen zeigen aber die normale Reaction gegen mechanische Spannungen, ja es ist sogar diese Reaction in auffallend hohem Grade vorhanden. Bringt man eine durch Nelkenöl negativ doppelbrechend gemachte Sehne oder einen durch dasselbe Reagens oder durch Phenol negativ doppelbrechend gemachten Knochenlängsschnitt in den Dehnungsapparat, so überzeugt man sich leicht, dass schon bei mässigem Zuge die negative Doppelbrechung merklich schwächer wird und endlich bei stärkerer Dehnung gänzlich verschwindet. Bei noch stärkerem Zuge tritt schliesslich neuerdings Doppelbrechung auf, die, wie die Untersuchung mit Hilfe

[1] Vergl. hierüber: V. v. Ebner, l. c. S. 27, ferner diese Berichte, Bd. XCII, II. Abth., 1888, S. 39; Bd. XCVIII, II. Abth., 1889, S. 1280. Österr. botan. Zeitschrift, XL. Jahrg. 1890, S. 31 (Sitzung der chem. physik. Gesellsch. vom 12. November 1889). — Schwendener: Sitzungsber. der kön. preuss. Akademie der Wissensch. 1887, XXXIV. Sitzung vom 7. Juli. Ebendort 1889, XVIII. Sitzung vom 28. März. Ebendort 1890, XLII. Sitzung vom 30. October. — Ambronn: Berichte der deutschen botan. Gesellschaft. Jahrg. 1889, Bd. VI, S. 103.

einer Gypsplatte Roth I. O. ergibt, nun einen positiven Charakter hat. Beim Nachlassen des Zuges kehrt die negative Doppelbrechung wieder. Diese Versuche zeigen also, dass die künstlich negativ doppelbrechend gemachten Gewebe gegen Spannungen in demselben Sinne reagiren, wie die natürlichen Gewebe, bei welchen die vorhandene positive Doppelbrechung durch Dehnung in der Richtung der optischen Axe verstärkt wird.

Es muss hier noch einer Erscheinung gedacht werden, welche bei Knochen, die durch Auskochen oder Glühen der leimgebenden Substanz beraubt wurden, von mir früher beschrieben wurde.[1] Solche Knochen zeigen, wenn sie trocken untersucht werden, eine anscheinend positive Doppelbrechung. Diese anscheinende Doppelbrechung ist aber eine Diffractionserscheinung, herrührend von den an Stelle der leimgebenden Knochenfibrillen getretenen dicht gedrängten luftführenden Röhrchen, welche in der noch vorhandenen und nicht zerstörten, die Kalksalze enthaltenden Kittmasse der Fibrillen eingelagert sind. Diese Diffractionswirkung verschwindet, wenn man stark lichtbrechende Flüssigkeiten zusetzt. Sie ist in Wasser und Alkohol noch schwach bemerkbar, verschwindet aber, wenn der Schliff mit Glycerin, Terpentinöl, leichtem Nelkenöl, mit Monobromnaphtalin, mit Schwefelkohlenstoff durchsichtig gemacht wird und macht einer schwach negativen Doppelbrechung Platz, welche von der Kittsubstanz herrührt.

Diese Erscheinungen haben mit der Wirkung der Phenolverbindungen auf leimgebendes Gewebe keine Analogie. Die Diffraction im ersten Falle verschwindet durch beliebige Flüssigkeiten von hohem Brechungsindex. Die Wirkung der Phenole ist aber an eine bestimmte chemische Beschaffenheit der Zusatzflüssigkeit gebunden und unabhängig vom Brechungsindex der Flüssigkeit, da ja die schwach lichtbrechende wässerige Phenol- oder Trinitrophenollösung ebenso wirkt, wie das stark lichtbrechende Nelkenöl oder Zimmtöl. Anderseits sind das noch stärker lichtbrechende Monobromnaphtalin und der Schwefelkohlenstoff unwirksam; ebenso das dem Nelkenöl in Bezug auf den Brechungsindex nahe Terpentinöl, Anisöl etc. Es kann

[1] Archiv für mikroskop. Anatomie, Bd. XXIX, 1887, S. 226 f. f.

also keine Rede davon sein, dass die besprochenen Phänomene. so wie jene an den ausgekochten Knochenschliffen. als Diffractionswirkungen erklärt werden könnten.

Schliesslich wäre noch zu erwägen, ob der moleculare Vorgang, welcher der besprochenen Umkehrung der Doppelbrechung zu Grunde liegt, nicht darin bestehen könnte, dass capillare Spannungen zwischen den festen Theilen des Gewebes und der imbibirten Flüssigkeit auftreten.

In den »Untersuchungen über die Ursachen der Anisotropie organisirter Substanzen«[1] habe ich darauf hingewiesen, dass beliebige Flüssigkeitstropfen, welche zwischen parallelen Nicols über einer Glimmerplatte, die das sehr empfindliche Dunkelpurpur I. O. gibt, untersucht werden, Erscheinungen zeigen, welche sich durch die Annahme erklären lassen, dass der Tropfen schwach negativ doppelbrechend ist mit radiär gerichteten optischen Axen. Es erscheint nämlich die Mitte des Tropfens in der Farbe des Glimmergrundes, die Ränder aber in zwei Quadranten in blauer und in zwei Quadranten in brauner Färbung, wie dies eine negativ doppelbrechende Kugel ebenfalls zeigen müsste. Ich war geneigt, dieses Phänomen auf wirkliche Doppelbrechung in Folge der Capillarspannung der Oberfläche zu beziehen, und es ist mir nicht bekannt, dass eine andere Erklärung dieses Phänomenes bisher gegeben wurde. Neue Untersuchungen haben mir jedoch gezeigt, dass es sich nicht um ein Doppelbrechungsphänomen, sondern um eine, nur unter besonderen Umständen der Anordnung des optischen Apparates auftretende, mit der Isotropie des Tropfens wohl vereinbare Erscheinung handelt. Die Erscheinung zeigt sich nur, wenn die Glimmerplatte über dem Condensor des Polarisators zwischen diesem und dem Objectträger mit dem Tropfen liegt; sie bleibt dagegen aus, wenn die Glimmerplatte zwischen dem Nicol des Polarisators und dem Condensor liegt. Warum bei der ersten Stellung anscheinende Doppelbrechung auftritt, wird begreiflich, wenn man bedenkt, dass die aus dem Condensor kommenden Strahlen die Glimmerplatte zum Theil in sehr schiefer Richtung durchsetzen, während dies bei der zweiten Versuchsanordnung

[1] S. 3 und 4.

nicht der Fall ist. Sehr stark geneigte Strahlen gelangen im Allgemeinen nicht in das Objectiv, das ja bei dieser Untersuchung, wo es sich um geringe Lichtintensität handelt, nur von grosser Brennweite und entsprechend kleinem Öffnungswinkel genommen wird. In den Flüssigkeitstropfen werden aber solche stark geneigte Strahlen zum Theil so gebrochen, dass sie in das Objectiv hineingelangen. Diese stark geneigten Strahlen haben aber eine merklich dickere Glimmerschicht durchsetzt, als die vertical durch den Glimmer hindurchgehenden. Man überzeugt sich aber leicht, dass eine geringe Drehung der Glimmerplatte um eine der Elasticitätsaxen sofort das ganze Gesichtsfeld entweder blau oder braun erscheinen lässt. Die Ränder der Tropfen wirken also so, als ob längs derselben die Glimmerplatte je nach der Lage der Tangenten des Tropfens entweder um die längere oder um die kürzere Elasticitätsaxe oder gar nicht gedreht worden wäre

Da demgemäss eine Doppelbrechung von Flüssigkeitstropfen durch Capillarspannung nicht nachgewiesen werden kann, ist auch die Vorstellung zu verwerfen, dass die Umkehrung der Doppelbrechung an Geweben durch Flüssigkeiten auf einfache Capillarspannung zurückzuführen sei.

Schliesslich möge noch eine kurze Zusammenfassung der wesentlichen Ergebnisse dieser Untersuchungen folgen.

1. Die positive Doppelbrechung der typischen Bindesubstanzen des Wirbelthierkörpers, des leimgebenden Bindegewebes, des Knorpels, des (entkalkten) Knochens und Zahnbeines, der Grundsubstanz der Hornhaut und der elastischen Fasern wird durch die Einwirkung von Carbolsäure (Benzophenol) in eine negative, die negative Doppelbrechung der Linsenkapsel dagegen in eine positive verwandelt

2. Eine Umkehrung der Doppelbrechung durch Benzophenol erleiden auch Gewebe, welche aus Chitin oder Spongin bestehen, ferner in Alkohol erhärteter und dabei doppelbrechend gewordener thierischer Schleim.

3. Dagegen bewirkt Benzophenol keine Umkehrung der Doppelbrechung bei glatten und quergestreiften Muskeln, bei Hornsubstanzen (Haaren, Nägeln) und Seide, ferner bei Amylum, Cellulose und Kork.

4. Ähnlich wie Benzophenol wirken Brenzkatechin, Resorcin, Trinitrophenol, Metakresol, Metaxylenol, Guajakol, Kreosol, schweres Nelkenöl, Bittermandelöl, Zimmtöl, Meta- und Paraoxybenzoësäure.

5. Schwache negative Doppelbrechung bewirken Hydrochinon und Pyrogallol; starke Verminderung der positiven Doppelbrechung rufen Phloroglucin, Benzoësäure, Orthooxybenzoësäure (Salycilsäure), Phtalsäure und Amidobenzol (Anilin) hervor.

6. Ohne auffällige Wirkung sind: Hippursäure, Thymol, α-Naphtol, Diphenylamin, Phenylhydrazin, Nitrobenzol, ferner die Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe.

7. Unter den versuchten aliphatischen und unorganischen Verbindungen wurde keine gefunden, welche Umkehrung der Doppelbrechung hervorruft.

8. Das Mass der durch die wirksamen Reagentien hervorgerufenen negativen Doppelbrechung hängt von der Concentration der Lösung des Reagens und von der Temperatur ab. Die negative Doppelbrechung nimmt mit steigender Temperatur allmälig ab und geht schliesslich in eine positive über; es gibt aber keinen kritischen Punkt der Temperatur, bei welchem die negative Doppelbrechung plötzlich verschwinden würde.

9. Die Reaction beruht daher nicht auf der Ausscheidung einer krystallinischen Substanz im festen Gewebe.

10. Die Reaction beruht ferner nicht direct auf der histologischen Structur des Gewebes, auch nicht auf einer Diffractionserscheinung oder auf einfacher Capillarwirkung, sondern in erster Linie auf der chemischen Beschaffenheit des Gewebes und der angewendeten Reagentien.

11. Gegen mechanische Dehnung verhalten sich die durch Reagentien negativ doppelbrechend gewordenen Gewebe, wie normale.

## XVII. SITZUNG VOM 21. JUNI 1894.

Herr Prof. H. Höfer an der k. k. Berg-Akademie in Leoben übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Die geologischen Verhältnisse der St. Pauler Berge im östlichen Kärnten«.

Herr Prof. Dr. Karl Bobek an der k. k. deutschen Universität in Prag übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Die Invarianten der allgemeinen Fläche dritter Ordnung«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine Arbeit unter dem Titel: »Bemerkungen über die Constitution der fetten Säuren und die Löslichkeit ihrer Salze«.

Ferner legt Herr Hofrath Lieben eine Arbeit aus seinem Laboratorium von G. Johanny vor: »Über die Einwirkungsproducte der Blausäure auf Methyläthylacrolein«.

Herr Dr. Ed. Mahler in Wien überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Die Apisperiode der alten Ägypter«.

---

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Arnoux, G., Essais de Psychologie et de Métaphysique positives. Arithmétique graphiques. Les espaces arithmétiques hypermagiques. Paris, 1894; 8°.

Caruelii, Th., Epitome florae Europae terrarumque affinium sistens plantas Europae, Barbariae, Asiae occidentalis et

centralis et Sibiriae quoad divisiones. classes, cohortes, ordines, familias, genera ad characteres essentiales exposita. Fasc. I. Monocotyledones. Fasc. II. Dicotyledones. Florentiae, 1892 et 1894; 8°.

Physikalisch-technische Reichsanstalt in Charlottenburg, Wissenschaftliche Abhandlungen. Bd. I. Thermometrische Arbeiten. Berlin, 1894; 4°.

---

# SITZUNGSBERICHTE

DER

# KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

## MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

### CIII. BAND. VII. HEFT.

### ABTHEILUNG III.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER ANATOMIE UND PHYSIOLOGIE DES MENSCHEN UND DER THIERE, SOWIE AUS JENEM DER THEORETISCHEN MEDICIN.

## XVIII. SITZUNG VOM 5. JULI 1894.

Der Secretär legt das erschienene Doppelheft IV—V (April—Mai 1894) des 15. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Die königl. italienische Botschaft in Wien übermittelt ein Druckwerk von Prof. Roberto Campana an der k. Universität in Rom unter dem Titel: »Lepra«.

Das w. M. Herr Prof. L. Pfaundler übersendet eine Arbeit aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität in Graz von Prof. Dr. Ign. Klemenčič: »Über die circulare Magnetisirung von Eisendrähten«.

Herr P. C. Puschl, Stiftscapitular in Seitenstetten, übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Aktinische Wärmetheorie und chemische Äquivalenz«.

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht eine im I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeit von F. Wenzel, betitelt: »Synthese des Kynurins«.

Das w. M. Herr Director E. Weiss überreicht eine Abhandlung von Prof. Dr. E. Freiherr v. Haerdtl unter dem Titel: »Zur Frage der Perihelbewegung des Planeten Mercur«.

Das c. M. Herr Oberst A. v. Obermayer überreicht eine Abhandlung: »Über die Wirkung des Windes auf schwach gekrümmte Flächen«.

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Campana, R., Lepra. (Mit Illustrationen.) Genova, 1894.

Martel, E. A., Les abîmes, les eaux souterraines, les cavernes, les sources, la spélaeologie. Explorations souterraines effectuées de 1888 à 1893 en France, Belgique, Autriche et Grèce. (Mit Illustrationen.) Paris, 1894; 4°.

## XIX. SITZUNG VOM 12. JULI 1894.

Der Secretär legt das erschienene Heft IV und V (April und Mai 1894) des 103. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte vor.

Herr Prof. Dr. Ign. Klemenčič in Graz dankt für die ihm zur Durchführung seiner Untersuchung über die Magnetisirung durch elektrische Oscillationen bewilligte Subvention.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang überreicht folgende zwei Arbeiten aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität zu Innsbruck:

1. »Eine Studie über unipolare Induction«, von Prof. Dr. Ernst Lecher.
2. »Experimentelle Darstellung von Magnetfeldern«, von Joh. Zuchristian.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. E. Ludwig übersendet eine Arbeit der Herren k. u. k. Oberstabsarzt Prof. Dr. F. Kratschmer und k. u. k. Regimentsarzt Dr. E. Wiener in Wien, betitelt: »Grundzüge einer neuen Bestimmungsmethode der Kohlensäure in der Luft«.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. A. Bauer übersendet eine Arbeit aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien: »Zur Kenntniss der Überwallungsharze« (II. Abhandlung), von Dr. Max Bamberger.

Das c. M. Herr Prof. Zd. H. Skraup überreicht folgende vier im chemischen Institut der k. k. Universität in Graz ausgeführte Arbeiten:

1. »Über die Constitution der Verbindungen von Chinaalkaloiden mit Äthyljodid«, von Zd. H. Skraup.

2. »Über das Verhalten von Hydrojodcinchonin zu Wasser«, von Dr. G. Pum.

3. »Mangantrichlorid und Chlorokupfersäure«, von G. Neumann.

4. »Quantitative Analyse von Schwermetallen durch Titriren mit Natriumsulfid«, von G. Neumann.

Das c. M. Prof. Franz Exner übersendet eine Arbeit, betitelt: »Elektrochemische Untersuchungen« (IV. Mittheilung).

Ferner übersendet derselbe eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Herrn J. G. Garvanoff: »Über die innere Reibung in Ölen und deren Änderung mit der Temperatur.«

Herr Dr. Alfred Nalepa, Professor am k. k. Staatsgymnasium in Wien (IV. Bezirk), übersendet eine vorläufige Mittheilung über »Neue Gallmilben« (10. Fortsetzung).

Herr Dr. Wilhelm Kaiser, k. k. Polizei-Commissär in Floridsdorf, übersendet ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität, welches angeblich die Beschreibung einer in verhältnissmässig beschränktem Raume (bei grosser Stromstärke) untergebrachten transportablen Quellenbatterie enthält.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. G. Tschermak legt eine für die Denkschriften bestimmte Abhandlung über gewundene Bergkrystalle vor.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit von E. Bryk: »Über die Einwirkung von Jod und Kalilauge auf Harnsäure«;

ferner eine von Prof. R. Přibram aus Czernowitz eingesendete Abhandlung von G. Gregor: »Über die Einwirkung von Jodmethyl auf Resacetophenonkalium«.

Das w. M. Herr Hofrath Director A. Kerner v. Marilaun überreicht zwei weitere Berichte von Dr. Eugen v. Halácsy in Wien: III. »Beitrag zur Flora von Thessalien« und IV. »Beitrag zur Flora von Achaia und Arcadien«, welche den Schluss der botanischen Ergebnisse einer von demselben im Auftrage der kaiserl. Akademie der Wissenschaften unternommenen Forschungsreise nach Griechenland bilden.

Das w. M. Herr Prof. Friedr. Brauer überreicht den IV. Theil der in Verbindung mit Ed. Edl. v. Bergenstamm verfassten Vorarbeiten zu einer Monographie der *Muscaria Schizometopa,* welcher ein Verzeichniss der bis jetzt gezogenen Parasiten und ihrer Wirthe und eine ebensolche alphabetische Aufzählung der Wirthe und ihrer Parasiten, ferner Nachträge zu den früheren Theilen enthält.

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht eine im I. chemischen Universitäts-Laboratorium von Herrn Fritz Pollak durchgeführte Untersuchung: »Studien über die synthetische Bildung von Mesoweinsäure und Traubensäure«.

Das w. M. Herr Vicepräsident Prof. E. Suess übergibt eine für die Denkschriften bestimmte Abhandlung, betitelt: »Beiträge zur Stratigraphie Centralasiens«.

Herr Dr. J. Sahulka, Docent an der k. k. technischen Hochschule in Wien, überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Neue Untersuchungen über den elektrischen Lichtbogen«.

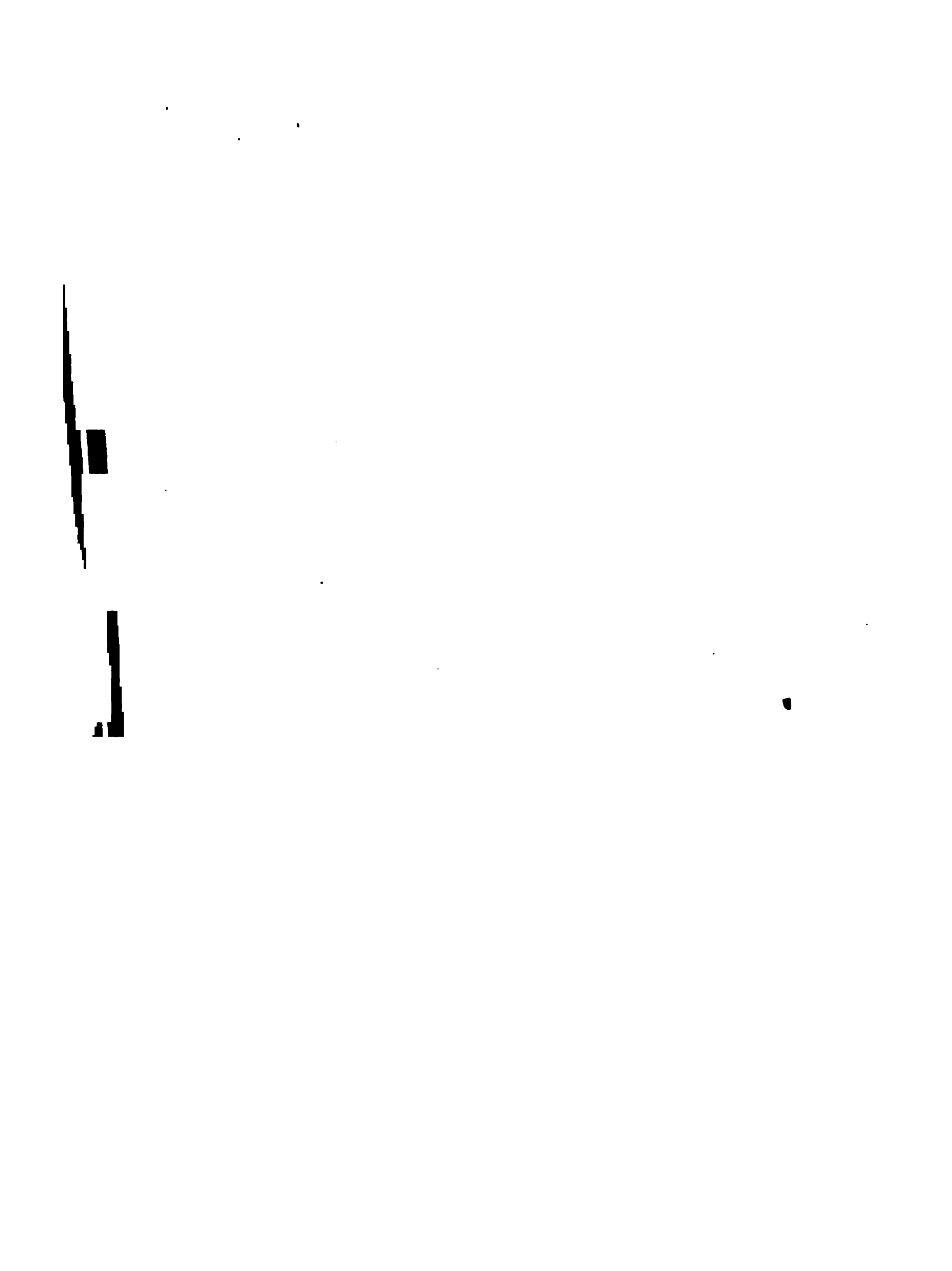
---

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Kaiserliche Universität in Kasan, Jubiläumsschrift zur hundertjährigen Geburtstagsfeier N. Lobatschewski's. Kasan, 1894; 4°.

Wilde, H. Über den Ursprung der elementaren Körper und über einige neue Beziehungen ihrer Atomgewichte. London, 1892: 4°.

---



# SITZUNGSBERICHTE

DER

# KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

---

## MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

---

CIII. BAND. VIII. HEFT.

---

ABTHEILUNG III.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER ANATOMIE UND PHYSIOLOGIE DES MENSCHEN UND DER THIERE, SOWIE AUS JENEM DER THEORETISCHEN MEDICIN.

## XX. SITZUNG VOM 11. OCTOBER 1894.

Der Vorsitzende, Herr Vicepräsident Prof. E. Suess, begrüsst die Classe bei Wiederaufnahme der Sitzungen nach den Ferien und heisst das neueingetretene Mitglied Herrn Prof. A. Weichselbaum herzlich willkommen.

Hierauf gedenkt der Vorsitzende der Verluste, welche die kaiserliche Akademie und speciell diese Classe seit der letzten Sitzung durch den Tod zweier hervorragender Männer der Wissenschaft erlitten hat.

Am 17. Juli verschied in Perchtoldsdorf bei Wien der Senior der Akademie Hofrath Dr. Joseph Hyrtl, emerit. Professor der Wiener Universität, im 83. Lebensjahre. Hyrtl war das letzte noch lebende wirkliche Mitglied aus der Reihe der bei Gründung der Akademie (1847) von Sr. Majestät Kaiser Ferdinand I. ernannten vierzig Akademiker.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Am 8. September erfolgte zu Charlottenburg bei Berlin das Ableben des ausländischen Ehrenmitgliedes wirkl. geh. Rath und Universitätsprofessor Dr. Hermann von Helmholtz.

Die Mitglieder erheben sich gleichfalls zum Zeichen des Beileids von den Sitzen.

Ferner bringt der Vorsitzende folgende an Se. Excellenz den Herrn Präsidenten der Akademie gelangte Mittheilungen zur Kenntniss, und zwar:

Ein Schreiben Sr. Excellenz des w. M. Herrn Dr. Cajetan Freiherrn von Felder, worin derselbe der kaiserl. Akademie den

Dank ausspricht für die ihm zu seinem 80. Geburtstage am 19. September l. J. dargebrachten Glückwünsche.

Ein Schreiben von Dr. A. Friedlowsky in Kreisbach, in welchem derselbe im Namen der Frau Hofrathswitwe Auguste Hyrtl der kaiserl. Akademie für die Theilnahme an der Leichenfeier ihres verewigten Gatten und für die gleichzeitige Kranzspende herzlich dankt; — desgleichen ein Dankschreiben Ihrer Excellenz Frau von Helmholtz in Charlottenburg für das ihr aus Anlass des Ablebens ihres Gemals von der kaiserl. Akademie übersandte Beileidstelegramm.

Der Secretär legt das im Auftrage Sr. k. u. k. Hoheit des durchlauchtigsten Herrn Erzherzog Ludwig Salvator, Ehrenmitgliedes der kaiserl. Akademie, von der Buchdruckerei Heinrich Mercy in Prag übersendete Werk: »Die Liparischen Inseln. III. Lipari« vor.

Im Laufe der Ferien sind folgende Publicationen der Classe erschienen:

Sitzungsberichte, Bd. 103. (1894), Abtheilung I, Heft IV bis V (April—Mai); Abtheilung II. a., Heft III—V (März—Mai). Heft VI (Juni) und VII (Juli); Abtheilung III, Heft I—IV (Jänner bis April).

Monatshefte für Chemie, Bd. 15. (1894), Heft VI (Juni), Heft VII (Juli) und Heft VIII (August); — ferner das General-Register zu den Bänden I—X dieser Monatshefte.

Für die diesjährigen Wahlen sprechen ihren Dank aus, und zwar:

Die Herren Dr. J. Breuer in Wien, Prof. Dr. G. Goldschmiedt und Prof. Dr. H. Molisch in Prag für die Wahl zu inländischen correspondirenden Mitgliedern — und

Herr A. Auwers, ständiger Secretär der königl. Akademie der Wissenschaften in Berlin für die Wahl zum ausländischen correspondirenden Mitgliede.

Herr Dr. Sigm. Fuchs, Assistent am physiologischen Institute der k. k. Universität in Wien, dankt für die ihm zur Vollendung seiner Untersuchungen über den Erregungsvorgang in den marklosen Nervenfasern der Wirbellosen bewilligte Subvention.

Der Secretär berichtet, dass die im laufenden Jahre unter der wissenschaftlichen Leitung des Herrn k. und k. Hofrathes Director Steindachner auf S. M. Schiff »Pola« unternommenen geologischen Forschungen in den grossen Tiefen der Adria erfolgreich durchgeführt wurden und dass das Expeditionsschiff unter Commando des k. und k. Fregatten-Capitän Mörth nach neunwöchentlicher Fahrt am 1. August wieder glücklich in den Hafen von Pola eingelaufen ist; — ferner dass auch die im Monate Mai l. J. von Herrn Dr. K. Natterer auf S. M. Schiff »Taurus« ausgeführten chemischen Untersuchungen im Marmara-Meere ganz entsprechende Resultate ergeben haben.

Das c. M. Herr Prof. Dr. Hans Molisch an der k. k. deutschen Universität in Prag übersendet eine Arbeit: »Die mineralische Nahrung der Pilze« (I. Abhandlung).

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Über die allgemeinen Beziehungen zwischen endlichen Deformationen und den zugehörigen Spannungen in äolotropen und isotropen Substanzen« — und
2. »Über das Kriterion der Connexialität zweier Mittelpunktsflächen zweiter Ordnung«, beide vorgenannten Arbeiten von Prof. Dr. J. Finger an der k. k. technischen Hochschule in Wien.
3. »Bemerkungen über Wärmeleitung«, von P. C. Puschl, Stiftscapitular in Seitenstetten.
4. »Über die zeitweilig verloren gehende elektrische Durchlässigkeit (Leitungsfähigkeit) unserer Metalle für Ströme von ganz geringer Spannung«, von Dr. A. Vietrzycki, k. k. Bezirksarzt in Brzesko (Galizien).

Ferner legt der Secretär folgende behufs Wahrung der Priorität eingesendete versiegelte Schreiben vor:

1. Von Dr. Isidor Altschul, k. Bezirksarzt in Stretraia (Rumänien), mit der Aufschrift: »Zwei Abhandlungen. I. Über das chemische Verhältniss des schlagenden Wetters; II. Über constantes Licht durch Influenz-Elektricität«.

2. Von Herrn Gustav Hirsch in Wien, mit der Aufschrift: »Vindex«, angeblich ein Mittel gegen die Reblaus.
3. Von Herrn Franz Müller, Schulleiter in Siegenfeld (Niederösterreich), mit der Aufschrift: »Leseapparat«.
4. Von Herrn Oswald Liss, Bauingenieur in Wien, mit der Aufschrift: »Sempre avanti«. Der Inhalt betrifft angeblich einen neuen Eisenbahn-Oberbau.
5. Von Dr. Norbert Herz in Wien, mit der Aufschrift: »Physik 744«. Dasselbe enthält angeblich die Principien einer Lösung des Problems des lenkbaren Luftschiffes.
6. Von den Herren Franz B. Smolik und Emil Plechawski in Wien, mit der Aufschrift: »Karte der Eisenbahnrouten zur Ermittlung der Entfernungen beliebiger Stationsverbindungen«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Czernowitz: »Über die Bildung von Naphtoldithiocarbonsäuren« von Prof. Dr. R. Přibram und C. Glücksmann.

Herr J. Liznar, Adjunct der k. k. Centralanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus, überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: »Die Vertheilung der erdmagnetischen Kraft in Österreich-Ungarn zur Epoche 1890·0 nach den in den Jahren 1889 bis 1894 im Auftrage der kaiserl. Akademie ausgeführten Messungen« (I. Theil).

Herr Dr. Sigm. Fuchs, Assistent am physiologischen Institute der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung: »Über den zeitlichen Verlauf des Erregungsvorganges im marklosen Nerven«.

Schliesslich überreicht der Secretär, Hofrath Director J. Hann, eine Abhandlung des Herrn Eduard Mazelle, Adjunct am astronomisch-meteorologischen Observatorium in Triest, unter dem Titel: »Beziehungen zwischen den mittleren und wahrscheinlichsten Werthen der Lufttemperatur«.

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Erzherzog Ludwig Salvator, Die Liparischen Inseln. III. »Lipari«, Prag, 1894; Folio.

Le Prince Albert Ier, Prince de Monaco, Résultats des Campagnes Scientifiques accomplie sur Son Yacht »l'Hirondelle«. Publiés sous la direction avec le concours du Baron Jules de Guerne, chargé des Travaux zoologiques à bord. Fascicule VII. Crustacés décapodes provenant des Campagnes 1886, 1887, 1888 par A. Milne-Edwards et E. L. Bouvier. Ière Partie. »Brachyures et Anomoures«. Imprimerie de Monaco, 1894; Folio.

Instituto Agronomico do Estado de São Paulo (Brazil) em Campinas, Relatorio Annual 1893. S. Paulo, 1894; 4°.

Liverpool Biological Society, Report upon the Fauna of Liverpool Bay. Vol. I. (with 10 plantes and 2 maps). London 1886; 8°. — Vol. II. (with 12 plantes and 1 chart). Liverpool, 1892; 8°.

Prinz W., Agrandissements des Photographies Lunaires. Publié sous les Auspices de M. E. Solvay. Observatoire Royal de Belgique. Partie d'un cliché obtenu au foyer du grand Réfracteur de Lick Observatory. Planche I. Agrandissement à 8 diametres; Planche II. Agrandissement à 24 diametres; Planche III. Agrandissement à 33 diametres.

# Über den zeitlichen Verlauf des Erregungsvorganges im marklosen Nerven

von

Dr. **Sigmund Fuchs,**

*Assistenten am physiologischen Institute der k. k. Universität Wien.*

(Mit 3 Tafeln und 2 Textfiguren.)

Unter den fundamentalen Aufgaben in der allgemeinen Physiologie der irritabelen Substanzen nimmt die Frage nach dem zeitlichen Ablaufe des Erregungsvorganges in denselben seit H. v. Helmholtz's grundlegenden Untersuchungen[1] einen hervorragenden Platz ein. Nachdem er für den quergestreiften Froschmuskel zuerst den zeitlichen Verlauf der rasch vorübergehenden Contraction, welche ein einziger momentaner Reizstoss in demselben auslöst, der sogenannten Zuckung, festgestellt hatte, gelang es ihm in derselben Untersuchungsreihe auch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Erregung, zunächst im motorischen Froschnerven, mit so grosser Genauigkeit zu messen, dass die für dieselbe gefundene Zahl fortan den Rang einer physiologischen Constanten einnimmt. Er war ferner der erste, welcher die Leitungsgeschwindigkeit auch in den sensiblen Nerven des Menschen bestimmte und den Reflex-

[1] H. v. Helmholtz, Monatsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin, 1850, S. 14. — Comptes rendus. T. XXX, p. 204. — Derselbe: Messungen über den zeitlichen Verlauf der Zuckung animalischer Muskeln und die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Reizung in den Nerven. Archiv für Anatomie u. s. w. 1850, S. 276. — Wissenschaftliche Abhandlungen Bd. II, Leipzig 1883, S. 764. — Derselbe: Messungen über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Reizung in den Nerven. Zweite Reihe. Archiv für Anatomie u. s. w. 1852, S. 199. — Wissenschaftliche Abhandlungen Bd. II, Leipzig, 1883, S. 844.

vorgang in seinen zeitlichen Verhältnissen zergliederte.[1] Endlich hat er in Gemeinschaft mit N. Baxt auch an den motorischen Nerven des Menschen die Fortpflanzungsgeschwindigkeit bei gänzlichem Ausschlusse cerebraler Processe gemessen.[2] Diese Untersuchungen waren der Ausgangspunkt für eine ganze Reihe von Arbeiten, welche theils eine Wiederholung derselben bildeten, theils für den Nerven, der uns hier zunächst angeht, die Abhängigkeit der Leitungsgeschwindigkeit von verschiedenen physiologischen Umständen festzustellen versuchten.

Auch für den marklosen Nerven der Evertebraten fehlt es nicht an Versuchen, die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Erregung zu messen, wenn auch die Zahl der hiehergehörigen Arbeiten eine verhältnissmässig geringe ist. Die ersten diesbezüglichen Beobachtungen sind von A. Fick[3] publicirt worden. Er hat an einem Nervmuskelpräparate von *Anodonta*, welches aus dem doppelten Verbindungsstrange zwischen dem Kiemenganglion und den beiden Labialganglien, dem hinteren Schliessmuskel und den betreffenden Schalenstücken bestand, nach der myographischen Methode die Fortpflanzungsgeschwindigkeit gemessen und gefunden, dass dieselbe im Ver-

[1] H. v. Helmholtz, Über die Methoden, kleinste Zeittheile zu messen, und ihre Anwendung für physiologische Zwecke. Gelesen in der physikalisch-ökonomischen Gesellschaft zu Königsberg am 13. December 1850. Abgedruckt in den Königsberger naturwissenschaftlichen Unterhaltungen, Bd. II. Heft 2, S 1. — Wissenschaftliche Abhandlungen Bd. II, Leipzig 1883, S. 862. — Derselbe: Über die Geschwindigkeit einiger Vorgänge in Muskeln und Nerven. Monatsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin, 15. Juni 1855, S. 328. — Wissenschaftliche Abhandlungen Bd. II, Leipzig 1883, S. 881.

[2] H. v. Helmholtz, Mittheilung, betreffend Versuche über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Reizung in den motorischen Nerven des Menschen, welche Herr N. Baxt aus Petersburg im Physiologischen Laboratorium zu Heidelberg ausgeführt hat. Monatsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin, 29. April 1867, S. 228. — Wissenschaftliche Abhandlungen Bd. II, Leipzig 1883, S. 932. — Derselbe: Neue Versuche über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Reizung in den motorischen Nerven der Menschen, ausgeführt von N. Baxt aus Petersburg. Monatsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin, 31. März 1870, S. 184. — Wissenschaftliche Abhandlungen Bd. II, Leipzig 1883, S. 939.

[3] A. Fick, Beiträge zur vergleichenden Physiologie der irritabelen Substanzen. Braunschweig 1863, S. 66.

gleiche zu der im motorischen Froschnerven eine sehr geringe ist. Ihr absoluter Werth dürfte in der Regel kaum grösser sein, als 1 *cm* pro Secunde.

Aus den Untersuchungen von Fick floss weiter das wichtige Resultat, dass sich ein starker Reiz in der Nervenfaser rascher fortpflanzt, als ein schwacher.

Dann haben L. Fredericq und G. Vandevelde[1] dieselbe Grösse für die Scheerennerven des Hummers bestimmt. Sie arbeiteten nach der zweiten von v. Helmholtz angewendeten Methode, der myographischen, indem sie den Nerven einmal an einer dem Muskel näheren, ein anderesmal an einer vom Muskel entfernteren Stelle durch einen einzelnen Inductionsschlag reizten und die Verschiebung der beiden Curven gegen einander beobachteten. Bei bekannter Umdrehungsgeschwindigkeit des Myographioncylinders lässt sich dann aus der Distanz der erregten Stellen die Fortpflanzungsgeschwindigkeit innerhalb des Nerven berechnen, welche sie im Durchschnitte zu 6 *m* pro Secunde bestimmten. Sie konnten ferner zeigen, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des motorischen Impulses innerhalb der motorischen Nervenendigungen eine beträchtliche Verzögerung erfährt.

Obiger Werth für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit wurde zu Gent während der Monate Februar und März des Jahres 1879 bei einer Temperatur zwischen +10° und +12° C. gefunden. Als die beiden Forscher[2] die Versuche zu Roscoff während der Sommermonate bei Temperaturen zwischen +18° und +20° C. wiederholten, fanden sie für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit einen Werth von 10—12 *m* pro Secunde.

In neuester Zeit endlich hat J. v. Uexküll[3] in der zoologischen Station zu Neapel an den Mantelnerven von *Eledone*

[1] L. Fredericq et G. Vandevelde, Physiologie des muscles et des nerfs du Homard. Bulletins de l'Académie royale de Belgique. 2me série, t. XLVII, p. 6; juin 1879.

[2] L. Fredericq et G. Vandevelde, Vitesse de transmission de l'excitation motrice dans les nerfs du Homard. Comptes rendus. T. XCI, p. 239.

[3] J. v. Uexküll, Physiologische Untersuchungen an *Eledone moschata*. III. Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Erregung in den Nerven. Zeitschrift für Biologie. Bd. XXX, N. F. XII, S. 317.

*moschata* die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Erregung nach derselben Methode gemessen. Die von ihm gefundenen Zahlen schwanken annähernd zwischen 400 *mm* und 1 *m* in der Secunde, ohne beide Grenzwerthe zu erreichen; es zeigte sich ferner, dass die Wirkung der Abkühlung, wie sie seit v. Helmholtz's Versuchen bekannt ist, auch hier deutlich zu erkennen war; eine Erwärmung des Nerven über die Zimmertemperatur war unzulässig, da er infolge derselben sofort abstirbt. Weiter ergab sich, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Erregung bei wiederholten Versuchen an demselben Nervmuskelpräparate rasch absank, was durch ein vom Centrum nach der Peripherie fortschreitendes Absterben des Nerven zu erklären ist. Von grossem Interesse sind auch noch die Angaben v. Uexküll's über die Function des Ganglion stellatum, mit welchem sich der Nerv beim Übertritte in den Mantel selbst vereinigt. Von dem Ganglion strahlen seitlich eine grössere Anzahl von Nerven, die Stellarnerven, aus, welche die Mantel- und Hautmusculatur versorgen.

»Bei Reizung der Stellarnerven kommt sofort die zunächst liegende Musculatur in Thätigkeit und dann nach und nach die entferntere im Tempo der Leitungsgeschwindigkeit der Nerven. Bei Reizung vor dem Ganglion wird die Contraction der nächstliegenden Musculatur verzögert, was durch den sanfteren Anstieg der Curve ausgedrückt wird. Dafür ist aber der Curvengipfel spitzer, was darauf hinweist, dass der Gesammteffect aller Muskeln auf eine kürzere Zeit zusammengedrängt ist. Demnach scheint das Ganglion stellatum eine Art Correctur für die langsame Fortpflanzungsgeschwindigkeit zu liefern, indem es die Musculatur des Mantels befähigt, mehr synchronische und daher effectvollere Bewegungen auszuführen. Anatomisch wird man sich das wohl so vorzustellen haben, dass eine Anzahl der früher endigenden Nerven eine oder mehrere Zellen passiren müssen, die entfernteren aber frei durchgehen. Thatsächlich scheinen die Differenzen beider Reizungen besser ausgesprochen zu sein, wenn man ein näheres, als wenn man ein entfernteres Muskelstück schreiben lässt. Das Ganglion stellatum wird man daher, ungeachtet seiner feststehenden Homologie mit dem Mantelganglion der Lamelli-

branchiaten, als ein rein peripheres, und die Mantelnerven mit den Stellarnerven zusammen als periphere Nerven anzusehen haben und nicht als Verbindungsnerven zweier Centralorgane.«

Diese Verzögerung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit durch das Ganglion stellatum ist natürlich eine Erscheinung ganz anderer Art, als das Verhalten der negativen Schwankung beim Durchtritte durch die Spinalganglien des Frosches. An diesen hat S. Exner[1] gezeigt, dass die negative Schwankung durch die Ganglienzelle hindurchgeht, wie sie durch eine ebenso lange Nervenstrecke hindurchgehen würde, ohne dabei unter den ihm vorliegenden Bedingungen eine Verzögerung zu erleiden.

In allen diesen Versuchen wurde aus dem Beginne der Muskelzuckung die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Erregung bestimmt; aber auch am Nerven selbst gibt es, wie E. du Bois-Reymond[2] schon im Jahre 1843 gezeigt hatte, ein objectives Zeichen für den Erregungsvorgang, die von ihm sogenannte negative Schwankung des von Längs- und Querschnitt abgeleiteten Ruhestromes. Diese Bewegungserscheinung des Stromes, welche ihr Entdecker zunächst nur für die tetanische Erregung feststellen konnte, war der Ausgangspunkt für die Untersuchungen von J. Bernstein.[3] Mit Hilfe des von ihm construirten Differentialrheotoms, das auf einem schon von du Bois-Reymond ersonnenen Principe beruht, gelang es Bernstein zunächst zu zeigen, dass die negative Schwankung auch im Gefolge eines einzelnen Inductionsschlages eintritt; er konnte ferner ihre Dauer und die Curve, nach welcher dieselbe verläuft, feststellen. Weiter hat er gefunden, dass der

[1] S. Exner, In welcher Weise tritt die negative Schwankung durch das Spinalganglion? Monatsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin, 1877, S. 729.

[2] E. du Bois-Reymond, Untersuchungen über thierische Elektricität. II. Band, 1. Abth., Berlin 1849, S. 425. Der betreffende Versuch war bereits im Sommer 1843 angestellt worden.

[3] J. Bernstein, Über den zeitlichen Verlauf der negativen Schwankung des Nervenstromes. Pflüger's Archiv, Bd. I, S. 173, wieder abgedruckt in J. Bernstein's Untersuchungen über den Erregungsvorgang im Nerven- und Muskelsystem. Heidelberg 1871.

Beginn der negativen Schwankung um so später erfolgt, je weiter die Reizstelle von der abgeleiteten Strecke entfernt ist; misst man die Zeiten zwischen Reizmoment und Beginn der Schwankung bei verschiedenen Abständen der Reizstelle, so lässt sich aus den Differenzen dieser Zeiten die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der negativen Schwankung bestimmen. Es ergab sich so, dass diese Geschwindigkeit dieselbe ist, wie die auf einem ganz anderen Wege festgestellte Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Erregungsvorganges selbst. Da sich weiter zeigen liess, dass auch die Schwankung, sowie die Erregung, vom Orte der Reizung nach beiden Seiten hin sich fortpflanzt, so konnte es keinem Zweifel unterliegen, dass der Vorgang der Erregung in der Nervenfaser und derjenige Vorgang, welchen wir durch die Erscheinung der negativen Schwankung des Nervenstromes wahrnehmen, ein und derselbe ist. Durch die Versuche von Bernstein war also auch ein neues Princip für die Messung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Erregung gegeben, indem man einfach an die Stelle der Muskelzuckung die Einwirkung des Nerven selbst auf das Galvanometer beobachtete. Die so geschaffene Methodik erwies sich als überaus fruchtbar in einer ganzen Reihe sich an die Bernstein'schen anschliessender Untersuchungen anderer Autoren. Überblickt man jedoch dieselben, so fällt vor Allem auf, dass sie sich »fast ausschliesslich nur mit einem einzigen Gegenstande beschäftigen, nämlich mit der quergestreiften Muskelfaser und dem motorischen Nerven des Frosches. Es ist freilich wohl denkbar, dass ein Vorgang, wie die Zusammenziehung der quergestreiften Froschmuskelfaser vollständig, d. h. als unter den gegebenen Bedingungen nothwendige Wirkung überall wirksamer Kräfte der bestimmten materiellen Theilchen von uns erkannt würde, ohne dass wir auch nur einen Augenblick unsere Aufmerksamkeit irgend einem anderen analogen Vorgange zugewandt hätten. Dass wir indessen zu dieser Erkenntniss — wofern überhaupt — voraussichtlich rascher und mit geringerer Anstrengung gelangen, wenn wir neben dem einen Vorgang gleichzeitig analoge Vorgänge an ähnlichen anderen Körpern untersuchen und mit jenem vergleichen, dürfte schwerlich bezweifelt werden. Hier wie überall wird Vergleichung ein

mächtiger Hebel des Verständnisses sein. Hier wie auf allen Gebieten wird Ausdehnung der Forschung in die Breite auch ihre Vertiefung fördern«.

## II. Veranlassung und Gegenstand der vorliegenden Untersuchungen. Versuchsanordnung. Kritisches zur Methodik.

Diese von Fick[1] ausgesprochenen Überlegungen waren für mich die Veranlassung, während eines mehrmonatlichen Aufenthaltes in der zoologischen Station zu Neapel an die Aufgabe zu gehen, an dem marklosen motorischen Nerven eines Wirbellosen die zeitlichen Verhältnisse im Ablaufe der negativen Schwankung in eben derselben Weise durchzuarbeiten, wie dies von Bernstein u. A. am markhaltigen motorischen Froschnerven geschehen war. Die Lösung dieser Aufgabe schien nicht aussichtslos, da zunächst aus den Untersuchungen von W. Kühne und J. Steiner[2] am marklosen Nerven eines Wirbelthieres, dem N. olfactorius des Hechtes, auf welche weiter unten noch zurückzukommen sein wird, sich ergeben hatte, dass keinerlei wesentlicher Unterschied zwischen den elektrischen Eigenschaften der marklosen und der markhaltigen Nerven weder in der Ruhe noch in der Thätigkeit, weder im gereizten noch im ungereizten Zustande bestehe.

Einige Jahre später hatte dann W. Biedermann[3] an den marklosen Nerven eines Evertebraten, den »Verbindungsnerven« von *Anodonta cygnea* regelmässig sehr bedeutende Wirkungen im Sinne eines gesetzmässigen Nervenstromes beobachtet. »Bei einem Abstand der Boussole-Elektroden von 5—7 *mm* schwankte diesfalls die Grösse der Ablenkungen zwischen 60 und 200 Scalentheilen, Werthe, welche man

---

[1] A. Fick, l. c. S. 1.

[2] W. Kühne und J. Steiner, Beobachtungen über markhaltige und marklose Nervenfasern. Untersuchungen aus dem physiolog. Institute der Universität Heidelberg. Bd. III, Heidelberg 1880, S. 156 ff.

[3] W. Biedermann, Beiträge zur allgemeinen Nerven- und Muskelphysiologie. Neunzehnte Mittheilung. Über das elektromotorische Verhalten des Muschelnerven bei galvanischer Reizung. Diese Sitzungsberichte. XCIII. Band III. Abth., Jahrgang 1886, S. 60.

gewiss als sehr gross bezeichnen muss, wenn man berücksichtigt, dass beide zusammengelegten Verbindungsnerven noch bei weitem nicht die Dicke eines Froschischiadicus erreichen und dass einem solchen unter gleichen Verhältnissen höchstens ein Ausschlag von 70 Scalentheilen entspricht. Rückt man bei unverändertem Abstand die Boussolelektroden allmälig von der Demarcationsfläche ab, so findet man rasch abnehmende Spannungsdifferenzen in der Continuität des Nerven (»schwache Längsschnittsströme«), deren Vorhandensein von Kühne und Steiner auch am Hechtnerven festgestellt wurde.«

Die Untersuchungen von v. Uexküll[1] an dem marklosen Mantelnerven von *Eledone moschata* hatten ferner ergeben, dass auch hier bei tetanisirender Reizung das Verhältniss zwischen Ruhestrom und negativer Schwankung, mit dem Capillarelektrometer geprüft, ungefähr dasselbe ist, wie am motorischen Froschnerven, wobei allerdings der Ruhestrom des Cephalopodennerven nur etwa den dritten Theil, höchstens die Hälfte des für den Frosch gefundenen Betrages erreichte. Ich habe desshalb zur Ausführung meiner Versuche ebenfalls den Mantelnerven der Cephalopoden gewählt, und zwar nicht nur den von *Eledone moschata* Leach; theils aus äusseren Gründen, theils um eine breitere Basis für den Vergleich der uns hier interessirenden Verhältnisse zu haben, wurden auch noch drei andere Cephalopodenspecies: *Eledone Aldrovandi* Vér., *Scaeurgus tetracirrus* Tib. und *Octopus vulgaris* Lam. in die Untersuchung einbezogen. Die Präparation des Mantelnerven geschah im Wesentlichen nach den von v. Uexküll[2] gegebenen Vorschriften, die ich hier mit seinen eigenen Worten anführe: »Um das Thier zu tödten, setzt man es in eine Präparirschale und öffnet ihm dann mit einem Schnitt in der Medianlinie zwischen den Augen die knorplige Schädelkapsel und zerstört das Supraoesophagealganglion. Hierauf werden die Arme abgetragen, die noch nach einer halben Stunde spon-

[1] J. v. Uexküll, Physiologische Untersuchungen an *Eledone moschata*. Zeitschrift für Biologie, Bd. XXVIII, N. F. X, S. 560.

[2] J. v. Uexküll, Physiologische Untersuchungen an *Eledone moschata*. Zeitschrift für Biologie. Bd. XXVIII, N. F. X, S. 551.

tane Bewegungen zeigen. Ein Schnitt in der Nähe der Mittellinie durch die Bauchfläche des Mantels öffnet die Kiemenhöhle. Wird sodann der mediane Muskelbalken an seiner Insertion am Mantel durchgeschnitten, so klappen die beiden Mantelhälften nach links und rechts auseinander. Jetzt liegt das Operationsfeld frei. Der Mantelnerv ist leicht zu finden; jederseits nahe dem Mantelrande verbindet ein platter Muskelbalken den Körper mit dem Mantel. In ihm liegt der Nerv, der beim Übertritt in den Mantel selbst sich mit dem charakteristischen Ganglion stellatum vereinigt. Nun wird der für die weiteren Eingriffe störende Trichter vollkommen abgetragen und das Thier mit der linken Hand ins Handtuch genommen und.... der Zeigefinger von oben her unter den Muskelbalken gesteckt.

Die schräg vorgezogene Muskelduplicatur entfernt man durch einen seitlichen Schnitt, dann geht man mit einer spitzen Scheere seitlich vom durchschimmernden Nerven in die Musculatur mit einem langen Schnitt ein. (Am besten führt man den ersten Schnitt in der Richtung vom Körper zum Mantel.) Die Wände des musculösen Hohlraumes, in dem der Nerv liegt, klaffen auseinander und der Nerv wird frei. Es ist vortheilhaft, das ihm anhaftende Bindegewebe gleich jetzt abzuschneiden. Damit ist die periphere Hälfte des Nerven präparirt.

Um der centralen Hälfte beizukommen, sticht man dicht oberhalb (d. h. kopfwärts) des Nerven mit der spitzen Scheere durch die Leibeswand und führt einen schräg nach oben verlaufenden Schnitt bis zum Kopf. Die Leibeswand klafft, und häufig springt die untere Speicheldrüse vor. Sie wird herausgezogen... und abgeschnitten. Nun ist der weitere Verlauf des Nerven erkennbar. Etwas störend ist es, dass die Gewebe weiss sind und spiegeln. Um dem Nerv bequem beizukommen, schneidet man nun auch unterhalb des Nerven, dem Verlauf desselben folgend, die Leibeswand durch, so dass derselbe auf ein schmales musculöses Band zu liegen kommt, das man nach Belieben über den Finger nehmen und dehnen kann. Die Freilegung des Nerven erfolgt wieder durch sorgfältiges Abtrennen des Bindegewebes. Darauf wird er selbst central durchschnitten. Eine Wirkung dieses Schnittes auf das Erfolgsorgan

ist nicht erkennbar.[1] Der sich stark zusammenziehende Nerv wird nun, nachdem das Thier hingelegt worden, am centralen Ende mit der Pincette gefasst, gehoben und zurückgeschlagen, wobei das etwa noch anhaftende Bindegewebe und einige abgehende Nervenfasern durchschnitten werden«.

Ich habe sodann den Nerven knapp vor der Vereinigungsstelle mit dem Ganglion stellatum durch einen scharfen Schnitt von demselben getrennt und ihn mit dem so geschaffenen künstlichen Querschnitte an eine du Bois-Reymond'sche Thonstiefel-Elektrode angelegt, während eine zweite dem Längsschnitte anlag. In vielen Fällen benützte ich bei *Eledone* beide Mantelnerven, die an ihren centralen Enden zusammengebunden, ihrer Länge nach aneinander lagen. Durch diesen zuerst von Bernstein[2] benutzten Kunstgriff wird bewirkt, dass die zu beobachtenden galvanischen Erscheinungen stärker hervortreten und ausserdem die Nerven nicht so leicht austrocknen, als wenn man sie einzeln benützt.

Was die weitere Versuchsanordnung betrifft, so ist darüber Folgendes zu bemerken.

Um die zeitlichen Verhältnisse beim Ablaufe der negativen Schwankung festzustellen, bieten sich zwei Wege. Zunächst konnte man daran denken, mittelst eines einzelnen Inductionsschlages die negative Schwankung hervorzurufen und dieselbe eine genau gemessene und in ihrem zeitlichen Abstande vom Reizmoment beliebig zu variirende Zeit nach der Reizung durch die Windungen des Galvanometers zu leiten, dessen Kreis möglichst kurze Zeit geschlossen bleibt. Oder aber man konnte jenes Multiplicationsverfahren anwenden, das der Construction des Bernstein'schen Differentialrheotoms zu Grunde liegt. Eine kritische Vergleichung beider Methoden habe ich[3] in einer kürzlich erschienenen Abhandlung gegeben, worauf hier

[1] In einzelnen Fällen habe ich selbst allerdings im Gefolge der centralen Nervendurchschneidung eine rasche kräftige Zusammenziehung der Mantelmusculatur eintreten sehen.

[2] J. Bernstein, l. c. S. 181.

[3] S. Fuchs, Untersuchungen über die im Gefolge der Belichtung auftretenden galvanischen Vorgänge in der Netzhaut und ihren zeitlichen Verlauf. I. Mittheilung, Pflüger's Archiv, Bd. LVI, S. 427 ff.

hinzuweisen genügen wird. Die Methode der Einzelreizungen war auch in diesem Falle nicht durchzuführen; denn die negative Schwankung, welche im Gefolge eines einzelnen Inductionsschlages auftritt, ist eine so minimale, dass ich ohne Multiplication auch unter Zuhilfenahme sehr empfindlicher stromprüfender Vorrichtungen bei der principiell zu fordernden kurzen Schliessungsdauer des Boussolekreises keine irgendwie merklichen Ausschläge erhielt. Sonach musste das Bernstein'sche Repetitionsverfahren in Anwendung kommen. Das von mir benützte Rheotom war nicht die ursprüngliche Bernstein'sche Construction, sondern ein von Schoenlein[1] modificirter Apparat, der sich von ersterer in Folgendem unterscheidet. Eine principielle Verschiedenheit zwischen beiden Apparaten besteht zunächst darin, dass in dem Schoenlein'-schen der Strom, dessen Schwankungen ihrem zeitlichen Verlaufe nach studirt werden sollen, dauernd geschlossen bleibt, und zwar dadurch, dass er von der Boussole durch eine am Rheotom angebrachte gute Nebenschliessung, den »Rheotomschlüssel«, abgeblendet wird. Die periodische Öffnung derselben, während welcher also der Strom in die Windungen des Galvanometers eintritt, ist einem am Rheotomrade angebrachten Stifte, dem »Boussolestifte« übertragen, welcher dem zur Schliessung, respective Öffnung des Reizcontactes dienenden »Contactstift« diametral gegenübersteht. Das Rheotom trägt weiter drei Reizcontacte, von denen ich bei Ausführung meiner Untersuchung nur einen benützte.

Da der Gebrauch des Rheotomschlüssels grössere Reibungswiderstände einführt, als der Quecksilbercontact und die Benutzung der drei Reizcontacte ebenfalls gewisse Hindernisse für die Bewegung des Rheotomrades bietet, so hat Schoenlein dasselbe durch eine massive, 2 *mm* starke Messingscheibe von 20 *cm* Durchmesser ersetzt und dann auch noch die Axe des Rades, welche überdies eine Schreibtrommel von 12·5 *cm* Höhe und 22 *cm* Umfang trägt, verstärkt, sowie unter die Scheibe einen starken Schwungkranz gelegt. Über die Construction und

---

[1] K. Schoenlein, Versuche über den zeitlichen Verlauf des Muskelstromes im Tetanus. Pflüger's Archiv Bd. XLV, S. 134 ff.

Wirkungsweise des Rheotomschlüssels sowohl, als auch des ganzen Apparates, welcher durch einen kleinen elektromagnetischen Motor, der im Principe mit dem von v. Helmholtz construirten und von S. Exner[1] beschriebenen übereinstimmt, mögen ausser der oben genannten Abhandlung von Schoenlein auch noch die Arbeiten von L. Wolf,[2] J. David[3] und B. Wapler[4] eingesehen werden. Ich selbst kann nach einer Reihe von Versuchen, die ich mit diesem Apparate ausgeführt habe, nur die Präcision und Sicherheit, mit welcher derselbe arbeitet, hervorheben, wofür auch noch im Folgenden, wenn von der Bestimmung der Boussolezeit die Rede sein wird, sich Belege ergeben werden.

Die ganze Anordnung der Versuche lässt sich am besten aus nebenstehender schematischer Zeichnung (Fig. 1) ersehen; sie ist, von einzelnen Modificationen abgesehen, wie sie durch den Zweck meiner Versuche bedingt waren, dieselbe, wie sie Schoenlein, und nach ihm David und Wapler angewendet hatten, und war, als ich meine Versuche begann, schon zur Ausführung einer anderen Versuchsreihe aufgestellt worden. Sie gestaltete sich nur dadurch complicirter, als die von diesen Untersuchern benützte, dass ich noch Vorrichtungen eingeschaltet hatte, welche jedesmal auch eine Messung der elektromotorischen Kraft des Nervenstromes gestatteten. In dem Schema bedeutet *Rh* das Rheotom, dessen Rad durch einen seiner Durchmesser *D* repräsentirt, an seiner Peripherie einerseits den Contactstift und an einer diametral gegenüberliegenden Stelle den Boussolestift trägt. Von den drei horizontal

[1] S. Exner, Über die zu einer Gesichtswahrnehmung nöthige Zeit. Diese Sitzungsberichte, II. Abtheil., Octoberheft, Jahrgang 1868, S. 2 ff. des Separat-Abdruckes.

[2] L. Wolf, Versuche über Doppelreizung bei isometrischer Muskelthätigkeit nebst Beschreibung eines neuen Spannungsmessers. Inauguraldissertation. Würzburg 1889.

[3] J. David, Versuche über den zeitlichen Verlauf der tetanischen Erregungsvorgänge am blutdurchströmten Kaninchenmuskel. Inauguraldissertation. Würzburg 1890.

[4] B. Wapler, Beiträge zur Kenntniss der tetanischen Erregungsvorgänge am Froschmuskel. Inauguraldissertation. Würzburg 1890.

und radial zur Rheotomaxe aufgestellten und von einander isolirten Contactdrähten, über welche der Contactstift hinwegzugleiten hat, ist einer $a$ durch eine metallische Verbindung mit dem Vorreiber $\alpha$ verbunden, von welchem letzteren wieder

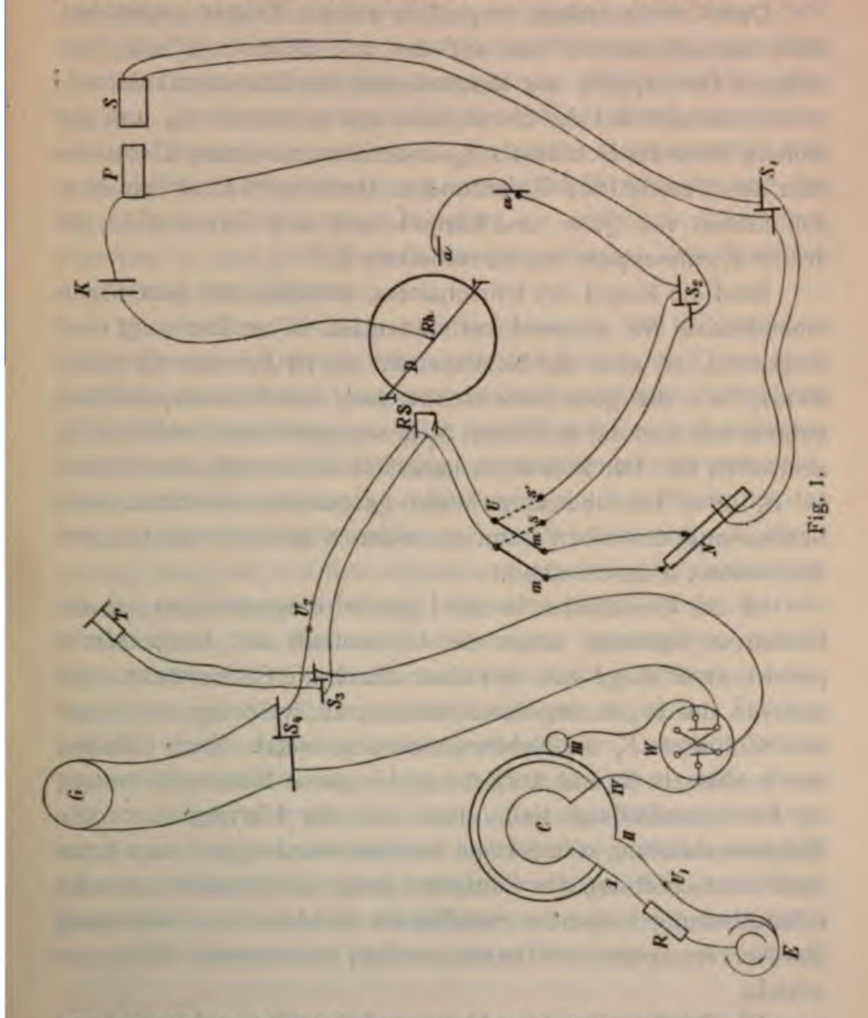



Fig. 1.

eine metallische Verbindung zur rechten Seite eines du Bois-Reymond'schen Schlüssels $S_2$ geht. Von der rechten, wie von der linken Seite dieses Schlüssels führt je ein Draht zu je einer Klemme des Stromumschalters $U$, von der linken Seite des Schlüssels ausserdem ein zweiter Draht nach Durchsetzung

der primären Spirale $P$ zur Batterie $K$ des Reizkreises. Der andere Pol der Batterie ist in der von Bernstein angegebenen Weise durch die Axe des Instrumentes zum Contactstift geführt.

Dem Contactdrahte, respective seinem Träger gegenüber, steht unveränderlich fest auf der mit Gradeintheilung versehenen Grundplatte des Instrumentes der Rheotomschlüssel; er ist einerseits mit der linken Seite des Schlüssels $S_3$ und der rechten Seite des Schlüssels $S_4$, anderseits mit einem Klemmenpaar des Umschalters $U$ verbunden. Die Elektrodendrähte endlich führen von Quer- und Längsschnitt des Nerven $N$ in ein drittes Klemmenpaar des Umschalters $U$.

Sind die Riegel des Umschalters, welcher mit dem Rheotomschlüssel $RS$ dauernd verbunden ist, in der Richtung $mm'$ eingestellt, so geht der Nervenstrom durch $RS$ zum Galvanometer, falls die gute Nebenschliessung im Rheotomschlüssel aufgehoben und der Schlüssel $S_3$ geschlossen, der Schlüssel $S_4$ aber offen ist. Der Reizstrom kann dabei, so lange der Schlüssel $S_2$ offen ist, überhaupt nicht geschlossen werden; nach Schliessung desselben kann er, wenn $\alpha$ geschlossen ist, den Reizcontact $a$ durchsetzen.

Ist der Umschalter in der Lage $ss'$ eingestellt, so hat der Reizstrom jedesmal, wenn der Contactstift den Contactdraht passirt, zwei Wege frei, den einen durch die Contactbahn, den anderen durch den Rheotomschlüssel, zu welchem der Riegel des Schlüssels $S_2$ die Nebenschliessung bietet. Nach Öffnung des Schlüssels $S_2$ und Aufhebung der guten Nebenschliessung im Rheotomschlüssel kann dann nur der Umweg durch die Boussoleableitung vom Strome betreten werden, und man kann durch Verschiebung des Contactes längs der Peripherie der die Grundtheilung tragenden Scheibe die Zeitdauer der Zuführung des Nervenstromes zur Boussole leicht in bekannter Weise ermitteln.

Die Bestimmung der Ableitungsdauer (Boussolezeit) kann zunächst dadurch geschehen, dass, nachdem die schon erwähnten Umschaltungen in der Stromleitung (der Umschalter liegt nach $ss'$, der Schlüsse $S_2$ ist offen) vorgenommen worden sind, man die Stellungen des Schiebers aufsucht, bei welchen die ersten

und letzten Ablenkungen auftreten. Da man aber bei Rheotomversuchen eine mehrgliederige Säule hintereinander verbundener Elemente verwendet, würden die ins Galvanometer gelangenden Stromstösse ganz beträchtliche sein; man kann die Intensität derselben dadurch wesentlich verringern, dass man den Schlüssel $S_4$ fortwährend geschlossen lässt; auch dann war die im Galvanometerkreise herrschende Stromintensität genügend, um bei der grossen Empfindlichkeit des Instrumentes — ich benützte ein Hermann'sches Galvanometer mit sechsmal 4000 hintereinander geschalteten Windungen aus der Werkstätte von Plath in Potsdam — auch bei rotirendem Rheotom in den kritischen Stellungen jedesmal eine deutliche Ablenkung hervorzurufen.

Eine zweite Methode zur Bestimmung der Ableitungsdauer beruht auf der Zuhilfenahme des Telephons $T$, welches an Stelle der Boussole mit dem Rheotomschlüssel verbunden wird.[1] Über diese Methode wäre noch Folgendes zu bemerken. Schoenlein[2] hatte bei Prüfung seines Instrumentes gefunden, dass auch bei Benützung nur eines Daniell'schen Elementes der Widerstand der Nebenschliessung im Rheotomschlüssel nicht gering genug ist, um jede Ablenkung der Scala bei dauerndem Stromschluss zu verhindern. »Dieselbe bleibt bei den kurzen Stromstössen, welche das Galvanometer durchfahren, sobald demselben die Ströme durch den Reizcontact zugeführt werden, aus, so lange der Stromschluss nicht gerade zu der Zeit geschieht, wo die Nebenschliessung offen ist. Im Telephon jedoch nimmt man diesfalls immer ein schwaches Ticken wahr. Dasselbe verstärkt sich plötzlich, wenn diejenige Stellung des Contactträgers aufgesucht wird, bei welcher Stromschluss und Öffnung des Rheotomschlüssels zusammenfallen. Ehe diese Stellung erreicht ist und in derselben wechselt die Schallstärke, wenn der Contact nur auf eine leise Berührung der Contact-

---

[1] Vergl. hierüber L. Hermann, Untersuchungen zur Lehre von der elektrischen Muskel- und Nervenreizung. IV. Über wellenartig ablaufende galvanische Vorgänge am Kernleiter. Nach Versuchen von L. Hermann und Dr. D. W. Samways aus Cambridge. Pflüger's Archiv Bd. XXXV, S. 7.

[2] K. Schoenlein, l. c. S. 141.

flächen eingestellt ist, zwischen bestimmten Grenzen hin und her. Macht man den Contact kräftiger, so wird die Schallstärke constant und bleibt auch in der kritischen Schieberstellung sich gleich. Sobald dieselbe überschritten ist, wandelt sich das Ticken in einen scharfen Knall um, der auch, natürlich bedeutend leiser, zu hören ist, wenn man das Telephon vom Ohr entfernt und neben sich auf den Tisch stellt.« Schoenlein schätzt die Strecke, innerhalb welcher sich diese Schallumwandlung vollzieht, auf etwa den vierzigsten Theil eines Rheotomgrades; sie wurde bei der in den meisten Versuchen eingehaltenen Umlaufszeit von 0·2 Secunden bestimmt und vollzog sich demnach in etwa 0·00005 Secunden. Das Ende der Boussoleableitung markirt sich in gleicher Weise wie der Anfang.

Um auch nach dieser Methode jederzeit bequem die Ableitungszeit bestimmen zu können, war der Schlüssel $S_3$ eingeschaltet worden, dessen linke und rechte Seite mit je einer Telephonklemme verbunden sind. Wird das Telephon benützt, so sind natürlich die Schlüssel $S_2$ und $S_3$ offen, der Schlüssel $S_4$ ist geschlossen, der Umschalter hat die Stellung $ss'$. In meinen Versuchen habe ich die Boussolezeit gewöhnlich nach beiden Methoden bestimmt, sowohl nach der schon von Bernstein angegebenen, bei welcher der Contactstift auf dem Contactdraht festgeklemmt und der Schieber so lange mit der Hand verschoben wurde, bis eine Ablenkung im Galvanometer eintrat, respective wieder verschwand, als auch nach der telephonischen. Die beiden so gewonnenen Werthe stimmten in hohem Grade überein; es ist dies ein neuer Beweis für das prompte Functioniren der in dieser Construction benützten Contacte, die wohl allen früheren weit überlegen sind. Die so gefundenen Constanten des Instrumentes änderten sich auch nach vielen Stunden, ja sogar nach einigen Tagen nicht in merklicher Weise.

Noch einige Bemerkungen über Compensation und Messung der elektromotorischen Kraft des Nervenstromes. Bei der in meinen Versuchen benützten Anordnung ist eine Compensation des vom Nerven abgeleiteten Ruhestromes nicht durchführbar, weil bei constant durch den Rheotomschlüssel geschlossenem Nervenkreise sich in diesem letzteren keinerlei

stromprüfende Vorrichtung befindet. Ein Arbeiten mit compensirtem Ruhestrome wäre nur dann möglich, wenn noch ein zweites Galvanometer $G_1$ eingeschaltet würde, wie es beistehendes Schema (Fig. 2) zeigt, das wohl ohne weitere Erläuterung verständlich sein wird.

Ich selbst habe auch durchwegs mit uncompensirtem Nervenstrome gearbeitet, und es kann die Frage entstehen, ob

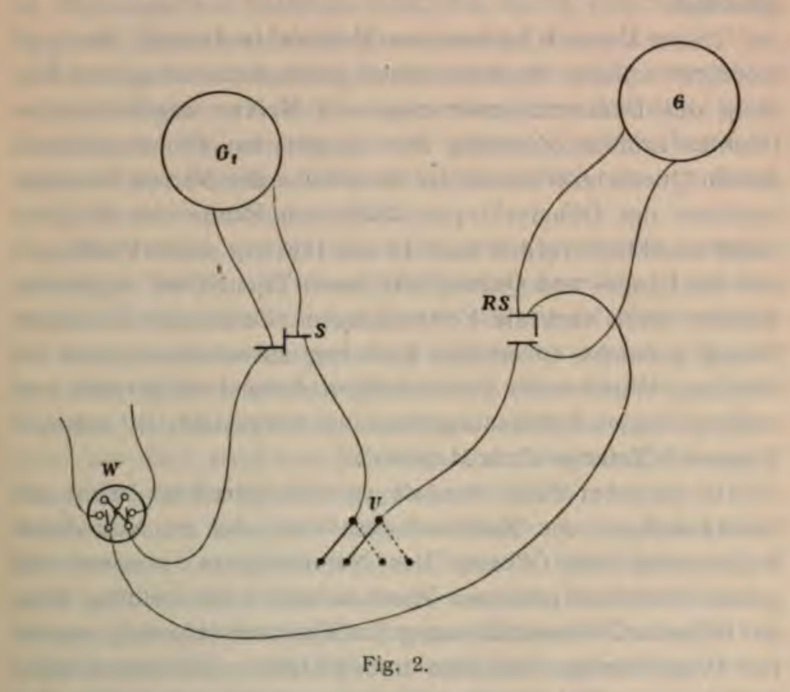



Fig. 2.

ein solches Verfahren ohne Weiteres angewendet werden dürfe und nicht mancherlei Bedenkliches habe. Die Compensation des Ruhestromes bei Untersuchungen über negative Schwankung kann zweierlei Ziele verfolgen. Zunächst könnte man vermeiden wollen, dass, worauf Bernstein[1] zuerst hingewiesen hat, ohne Compensation bei rotirendem Rheotom der Nerv fortwährend durch die Schliessungen und Öffnungen seines eigenen Stromes gereizt werde. Dass dies in der That

[1] J. Bernstein, l. c. S. 182.

geschehen kann, hat schon du Bois-Reymond[1] mittelst des physiologischen Rheoskopes nachgewiesen. Er legte die centrale Strecke des N. ischiadicus mit Längs- und Querschnitt den Bäuschen seiner Zuleitungsgefässe an und schloss den Kreis, in welchem ein Quecksilbergefäss eingeschaltet war, mittelst eines verquickten Kupferhakens. Bei der Schliessung, zuweilen auch bei der Öffnung, zuckte der am Nerven belassene Unterschenkel.

Dieser Versuch ist dann von Kühne[2] und von E. Hering[3] modificirt worden. Ersterer erhielt durch Schliessung und Öffnung des Demarcationsstromes vom Nervus olfactorius des Hechtes kräftige Zuckung des curaresirten Froschsartorius, dessen Querschnitt er mit der Oberfläche des Nerven berührte, nachdem der Olfactoriusquerschnitt am Rande des Muskels leicht angeklebt worden war. In den Hering'schen Versuchen war der Längs- und Querschnitt durch Thonblöcke abgeleitet; wurden deren verticale Fortsetzungen plötzlich in Kochsalzlösung getaucht, so erfolgte Zuckung, zuweilen auch bei der Öffnung. Wurden die Schliessungen mittelst eines auf- und niedergehenden Schliessungsbausches hergestellt, so entstand Tetanus (»Tetanus ohne Metalle«).

In unserem Falle handelt es sich allerdings nicht um Schwankungen des Nervenstromes von oder zu Null durch Schliessung und Öffnung des Nervenkreises, sondern um solche zwischen positiven Werthen durch Herstellung einer gut leitenden Nebenschliessung (im Rheotomschlüssel), respective Wegräumung derselben und plötzliche Aufnahme eines sehr grossen Widerstandes (Galvanometerwindungen) in den Kreis; doch ändert dies ja principiell nichts an der Möglichkeit einer auf diesem Wege stattfindenden Erregung des Nerven.

---

[1] E. du Bois-Reymond, Untersuchungen über thierische Elektricität. Bd. II, Berlin 1849, S. 273.

[2] W. Kühne, Über das Verhalten des Muskels zum Nerven. Untersuchungen aus dem physiolog. Institute der Universität Heidelberg. Bd. III, Heidelberg 1880, S. 98.

[3] E. Hering, Beiträge zur allgemeinen Nerven- und Muskelphysiologie. 9. Mittheilung. Über Nervenreizung durch den Nervenstrom. Diese Sitzungsberichte, LXXXV. Bd., III. Abth., Jahrgang 1882, S. 237.

die natürlich sich in unseren Versuchen nur durch Änderung seines elektromotorischen Verhaltens im Sinne einer negativen Schwankung kenntlich machen würde. Diese negative Schwankung, welche durch die Intensitätsänderung des Nervenstromes bedingt ist, würde, solange der Nerv nicht auch noch durch Inductionsschläge gereizt wird, sich einfach zu dem Bruchtheile des Ruhestromes, welchen das in Rotation befindliche Rheotom im Boussolekreise bestehen lässt, mit einem entsprechenden aliquoten Antheile algebraisch summiren. Da nun in guten Versuchen der Ausschlag im Galvanometer ein völlig constanter ist, so wird man, welchen Componenten immer derselbe seinen Ursprung verdanken mag, gewiss keinen irgendwie beträchtlichen Fehler begehen, wenn man ihn einfach als nur durch den Ruhestrom bedingt ansieht.

Wie verhält es sich nun, wenn jetzt dem Nerven in regelmässigem Tempo die reizenden Inductionsschläge zugeleitet werden? Es läuft dann in ihm eine zweite negative Schwankung ab, deren zeitlicher Verlauf eben untersucht werden soll, und es werden in gewissen Zeitdifferentialen, deren Lage eine Function der Distanz zwischen abgeleiteter und erregter Strecke, dann der Zeit zwischen Reizung und Boussoleschluss, der Dauer und der Fortpflanzungsgeschwindigkeit jeder der beiden Schwankungen ist, die durch das Rheotom aus den beiden Stromescurven ausgeschnittenen Elemente coincidiren, wobei noch berücksichtigt werden muss, dass die beiderlei Schwankungen sich nach beiden Richtungen hin innerhalb des Nerven fortpflanzen. Über den Effect dieses Ineinanderfallens lässt sich natürlich a priori gar nichts aussagen, nur soviel scheint mir sicher zu sein, dass die Curve der durch die Inductionsschläge bedingten negativen Schwankung eben wegen der vergleichsweise minimalen Intensität des anderen Reizes nicht in merklichem Masse deformirt sein kann.

Auf einen weiteren wichtigen Vortheil der Compensation hat du Bois-Reymond[1] aufmerksam gemacht, indem er zeigte, dass, wenn bei compensirtem Ruhestrom auf Tetanisiren ein

---

[1] E. du Bois-Reymond, Über die negative Schwankung des Muskelstromes bei der Zusammenziehung. Erste Abtheilung. Archiv für Anatomie u. s. w.

Ausschlag erfolgt, derselbe durch keinerlei Veränderung des Widerstandes im Boussolekreise, z. B. durch Veränderung des Widerstandes des Muskels oder Nerven selbst, bedingt sein könnte. »Selbst völliges Verschwinden des Widerstandes des Boussolezweiges würde, wenn zugleich eine noch so kleine Verminderung der elektromotorischen Kraft des Muskels stattfände, nicht hindern, dass ein negativer Ausschlag erfolgte.

Wenn dagegen beim Tetanisiren ein Ausschlag aus der, durch den nicht compensirten Strom des ruhenden Muskels erzeugten, beständigen Ablenkung geschieht, so kann daraus nicht ohne Weiteres auf Veränderung der elektromotorischen Kraft geschlossen werden. Blosse Veränderung des Widerstandes im Boussolekreise kann die Ursache sein; und auch wenn sonst feststände, dass ausserdem eine Verminderung der Kraft im Spiele sei, würde aus dem Sinne des Ausschlages deren Sinn nicht unmittelbar folgen.«

Von der Unsicherheit, die unter solchen Umständen beim Arbeiten ohne Compensation über Ursache und Sinn der Ausschläge besteht, habe ich mich dadurch wenigstens theilweise frei zu machen gesucht, dass ich, wie es aus der schematischen Zeichnung Fig. 1 ohne Weiters hervorgeht, einen runden Compensator *C*, einen Stromwender *W*, dann ein mit Zinksulfat angemachtes Daniell'sches Element *D* und einen Rheostaten *R*, sowie den Vorreiberschlüssel $U_1$ und einen Quecksilberschlüssel $U_2$ einschaltete. So war es vor Allem einmal möglich, bei ruhendem Rheotom, während die Nebenschliessung im Rheotomschlüssel aufgehoben war, die Grösse der elektromotorischen Kraft des Nervenstromes nach der von du Bois-Reymond modificirten Poggendorff'schen Compensationsmethode zu messen. Ausserdem habe ich aber auch noch in vielen Versuchen zu Anfang oder zu Ende eines Versuches bei compensirtem Ruhestrome die negative Schwankung desselben durch Tetanisiren mit dem Wagner'schen Hammer hervorgerufen und mich so überzeugt, dass dieselbe wirklich auf einer Abnahme der elektromotorischen Kraft beruht. Es ist

1873, S. 527. Anm. — Gesammelte Abhandlungen zur allgemeinen Muskel- und Nervenphysik. Bd. II, Leipzig 1877, S. 410. Anm.

wohl mehr als selbstverständlich, dass auch jene Schwankung, welche auf die vom Rheotom gelieferten Reize ohne Compensation zu beobachten ist, dieselbe Ursache hat. Die Graduationsconstante wurde stets unter Anwendung einer Hilfsrolle nach der von du Bois-Reymond gegebenen Vorschrift bestimmt. Bei den Rheotomversuchen war natürlich der Maasskettenkreis stets bei $U_1$ unterbrochen, da sonst eine dauernde Ablenkung der Scale durch den Strom des Daniell'schen Elementes erfolgt.

Das Arbeiten ohne Compensation gewährt aber bei Rheotomversuchen auch einen nicht zu unterschätzenden Vortheil. Bleibt nämlich der Bruchtheil des Stromes, welchen das in Rotation befindliche Rheotom im Boussolekreise bestehen lässt, constant, so folgt daraus, wie bereits Schoenlein[1] bemerkt hat, ohne Weiteres, dass die Ableitungszeit sich nicht geändert haben kann, was für die Auswerthung der Versuche ja principiell zu fordern ist. Natürlich ist der umgekehrte Schluss, dass ein Nichtconstantbleiben des Ausschlages durch Veränderung der Ableitungszeit bedingt sei, nur dann zulässig, wenn alle anderen Möglichkeiten, durch welche dasselbe hervorgerufen werden könnte, auszuschliessen sind.

Als primäre Kette dienten acht kleine Daniell'sche Elemente, welche während der Rotation des Rades einen kaum merklichen Öffnungsfunken gaben. Das Inductorium war ein kleiner du Bois-Reymond'scher Schlittenapparat; bei völlig übereinandergeschobenen Rollen ($RA = 0$) waren die so erhaltenen Reize so stark, dass sie ohne die Gefahr, unipolare Reizungen zu geben, und den Nerven zu sehr zu ermüden, nicht gut verstärkt werden konnten. Es ist selbstverständlich, dass alle Vorsichtsmassregeln getroffen worden waren, welche eine sichere Isolirung des Boussolekreises und des Kreises der secundären Spirale verbürgten und die Einmischung unipolarer Wirkungen ausschlossen. In dieser Hinsicht verdanken wir Hering[2] eine Reihe eingehender Vorschriften.

---

[1] K. Schoenlein, l. c. S. 138.

[2] E. Hering, Beiträge zur allgemeinen Nerven- und Muskelphysiologie. Sechzehnte Mittheilung. Über Schwankungen des Nervenstromes in Folge

Als Reizelektroden kamen Platindrähte in Verwendung. deren Abstand in allen Versuchen 2 *mm* betrug; während jedes Versuches wurde das Austrocknen des Nerven, der sich überdies in einer feuchten Kammer befand, durch öfteres Bepinseln mit der Körperflüssigkeit des Thieres verhindert. Um den Verlauf des Öffnungs- und Schliessungsschlages möglichst gleich zu machen, war nach dem Vorgange von Bernstein[1] zur primären Spirale eine Nebenschliessung eingeschaltet, welche in meinen Versuchen aus einer Rolle dicken Kupferdrahtes bestand. In den meisten Fällen wurde auch Polwechsel der secundären Spirale vorgenommen.

## III. Versuchsergebnisse.

### 1. Grösse der elektromotorischen Kraft.

Die im Folgenden mitzutheilenden Werthe für die Grösse der elektromotorischen Kraft des Ruhestromes sind in der schon angegebenen Weise gewonnen worden; wenn keine andere Bemerkung gemacht ist, geschah die Messung vor Beginn des Rheotomversuches. Der Nerv war jedesmal mit Längs- und Querschnitt den du Bois-Reymond'schen Thonstiefelelektroden schon in der Ausdehnung angelegt worden, welche für den eigentlichen Versuch zweckmässig erschien; dadurch wurde öfteres Berühren und Zerren des gegen solche Insulten ganz ausserordentlich empfindlichen marklosen Nerven vermieden. Ein besonderes Gewicht habe ich auf möglichst reine Querschnittsableitung gelegt, da, wie auch schon v. Uexküll[2] bemerkt hat, die Grösse des Ruhestromes für den *Eledone*-Nerven — und die Nerven der anderen von mir untersuchten

---

unipolarer Reizung beim Tetanisiren. Diese Sitzungsberichte, LXXXIX. Bd., III. Abth., Jahrgang 1884, S. 219.

[1] J. Bernstein, l. c. S. 184. Vergl. hiezu auch E. du Bois-Reymond. Über die negative Schwankung des Muskelstromes bei der Zusammenziehung. Erste Abtheilung. Archiv für Anatomie u. s. w. 1873, S. 518. Anm. — Gesammelte Abhandlungen zur allgemeinen Muskel- und Nervenphysik. Bd. II, Leipzig 1877, S. 483, Anm. 2.

[2] J. v. Uexküll, Physiologische Untersuchungen an *Eledone moschata*. Zeitschrift für Biologie, Bd. XXVIII, N. F. X, S. 560.

Cephalopoden machen davon selbstverständlich keine Ausnahme — in noch höherem Masse von der Anlage des Querschnittes an die Elektrode abhängig ist, als für den Froschnerven. Bei dieser Art der Ableitung konnten aber die sich ergebenden Werthe für die elektromotorische Kraft nicht ohne Weiteres als maximale betrachtet werden, und zwar aus folgenden Gründen. Nach dem von du Bois-Reymond für den markhaltigen Nerven aufgestellten Gesetze ist der Strom zwischen einem Längs- und einem Querschnittspunkte um so kräftiger, je näher die Punkte dem Äquator, respective der Axe liegen. An einem marklosen Vertebratennerven, dem N. olfactorius des Hechtes, haben dann Kühne und Steiner[1] gezeigt, dass dieses Gesetz auch hier seine Giltigkeit besitze, und ein analoges Verhalten haben die Versuche von Biedermann[2] an den marklosen Verbindungsnerven von *Anodonta* ergeben. Es war desshalb zu erwarten, dass auch der marklose Cephalopodennerv ein gleiches Verhalten zeigen würde.

Da es nun in meinen Rheotomversuchen mit den übrigen Bedingungen, unter denen dieselben angestellt wurden, nicht immer vereinbar erschien, die Längsschnittselektrode gerade dem Äquator des Nerven anzulegen, so habe ich einzelne Versuche eigens zu dem Zwecke angestellt, die elektromotorische Kraft zu messen; in diesen war vom Äquator und Querschnitt des Nerven abgeleitet, und die so gefundenen Werthe sind auch fast durchweg höher, als die gelegentlich der Rheotomversuche ermittelten; wo diese letzteren jenen maximalen Werthen nahekommen oder sie gar übertreffen, war eben ganz zufällig gerade die wirksamste Ableitung getroffen.

Die Werthe für die Grösse der elektromotorischen Kraft sind folgende:

---

[1] W. Kühne und J. Steiner, l. c. S. 157.

[2] W. Biedermann, l. c. S. 5.

*B.* Werthe aus Versuchen, welche **ausschliesslich** zur Bestimmung der Grösse der **elektromotorischen** Kraft angestellt wurden. (Ableitung vom Querschnitt und Äquator des Nerven.)

| Versuch | *lq* | Elektromotorische Kraft in Daniells | Bemerkungen |
|---|---|---|---|
| | | **1. *Eledone moschata*** | |
| 1. | 10 *mm* | 0·0245 | rechter, resp. linker Mantelnerv desselben Thieres (zwischen beiden Messungen liegt eine Zeit von 10 Minuten) |
| 2. | 12 | 0·0256 | |
| 3. | 10 | 0·0227 | linker, resp. rechter Mantelnerv desselben Thieres (zwischen beiden Messungen liegt eine Zeit von 10 Minuten) |
| 4. | 10 | 0·0201 | |
| | | 2. *Octopus vulgaris* | |
| 5. | 12 *mm* | 0·0145 | linker, resp. rechter Mantelnerv desselben Thieres (zwischen beiden Messungen liegt eine Zeit von 8 Minuten) |
| 6. | 10 | 0·0135 | |

Aus diesen Bestimmungen der elektromotorischen Kraft ergibt sich nun in der That zunächst, dass auch für den marklosen Nerven der Cephalopoden das von du Bois-Reymond für den markhaltigen Vertebratennerven aufgestellte Gesetz giltig ist. Zur Vervollständigung dieses Beweises hätte natürlich auch noch eine Untersuchung der Ströme zwischen verschiedenen Punkten des Längsschnittes und der zwischen verschiedenen Punkten des Querschnittes gehört. Ich habe aber trotzdem auch von einer Untersuchung der ersteren abgesehen — die der letzteren wäre ja schon aus technischen Gründen kaum durchführbar gewesen — weil durch die theoretischen

Betrachtungen von v. Helmholtz[1] diese »schwachen Anordnungen« sehr an Interesse verloren haben. Es zeigt sich weiter, dass die elektromotorische Kraft dieser Nerven bedeutend grösser sein kann als die eines motorischen Froschnerven. Für den dickeren Abschnitt des N. ischiadicus oberhalb des Abganges der Oberschenkeläste hatte du Bois-Reymond[2] die elektromotorische Kraft = 0·022 D., für den dünneren unteren Abschnitt durchschnittlich = 0·018 D. gefunden. Der grösste sich aus meiner Versuchsreihe *B* ergebende Werth ist 0·0256 D. (Versuch 2), der grösste aus der Versuchsreihe *A* sich ergebende (Versuch XX) = 0·0259 D., an einem Doppelnerven sogar (Versuch XIX) = 0·0294 D. Der erste dieser Werthe entstammt einem Versuche an einem *Eledone*-Nerven, welcher ungefähr den gleichen Querschnitt haben dürfte wie der N. ischiadicus einer mittelgrossen *Rana esculenta*, der zweite wurde bei *Scaeurgus* gefunden, dessen Mantelnerv an Dicke beiweitem nicht dem Hüftnerven der grossen siebenbürgischen Frösche gleichkommt, an welchen du Bois-Reymond seine Bestimmungen ausgeführt hatte. Für den marklosen N. olfactorius des Hechtes haben Kühne und Steiner[3] ein analoges Verhalten beobachtet, indem sie zeigen konnten, dass derselbe elektromotorisch wirksamer ist als markhaltige Nervenfasern desselben Thieres oder solche des Frosches von möglichst gleichen Dimensionen. An ersterem fanden sie als maximalen Werth für die elektromotorische Kraft 0·0215 D., als minimalen 0·0105 D., am N. ischiadicus des Frosches in seinem centralen Antheile 0·0060 D., im peripheren 0·0020 D., während beim Hechte die elektromotorische Kraft des N. trigeminus 0·0200 D., die des N. opticus 0·0100 D. betrug. Die

---

[1] H. v. Helmholtz, Über einige Gesetze der Vertheilung elektrischer Ströme in körperlichen Leitern mit Anwendung auf die thierisch-elektrischen Versuche. Poggendorff's Annalen, Bd. LXXXIX, S. 211 und 353. — Wissenschaftliche Abhandlungen, Bd. I, Leipzig 1882, S. 475.

[2] E. du Bois-Reymond, Über die elektromotorische Kraft der Nerven und Muskeln. Archiv für Anatomie u. s. w., 1867, S. 439. — Gesammelte Abhandlungen zur allgemeinen Muskel- und Nervenphysik, II. Bd., Leipzig 1877, S. 250.

[3] W. Kühne und J. Steiner, l. c. S. 157 ff.

Ursache der elektromotorischen Überlegenheit des marklosen über den markhaltigen Nerven möchten Kühne und Steiner darin sehen, dass das Nervenmark der markhaltigen Nervenfasern elektromotorisch unwirksam und diese Kraft nur dem Axencylinder eigen ist. Es würde dann der gleiche anatomische Querschnitt eines marklosen und markhaltigen Nerven durchaus nicht ihren gewissermassen elektromotorischen Querschnitten entsprechen, »und es würde für den markhaltigen Nerven ein gleicher elektromotorischer Querschnitt, wie ihn der marklose Nerv besitzt, erst dann erreicht sein, wenn der anatomische Querschnitt des ersteren den des letzteren um so viel übertrifft, als eben dort das Mark im Querschnitt einnimmt«. Kühne und Steiner[1] haben auch den Leitungswiderstand des marklosen Nerven bei Längsdurchströmung mit dem des markhaltigen in der Weise verglichen, dass sie durch das Rheochord einen Strom abzweigten und den Ausschlag im Galvanometer beobachteten, einmal, wenn der N. olfactorius des Hechtes stromlos in den Messkreis aufgenommen war, ein anderesmal der Hüftnerv eines Frosches von gleicher Länge und möglichst gleichem Querschnitt. Aus diesen Versuchen ergibt sich ein etwas grösserer Leitungswiderstand des marklosen Nerven. Da aber die Differenzen nicht bedeutend sind, so erscheint es, wenn man die Schwierigkeiten erwägt, beide Nerven ihrer Länge und ihrem Querschnitte nach vollkommen gleich zu erhalten, richtiger, den Leitungswiderstand der beiden Fasergattungen für die Längsdurchströmung gleich zu setzen; wie sich das Verhältniss bei querer Durchströmung gestaltet, haben die beiden Forscher nicht untersucht. Aus dem Resultate dieser Widerstandsbestimmung würde auch noch zu folgern sein, dass der galvanische Leitungswiderstand im Nervenmark und Axencylinder ungefähr gleich gross ist.

### 2. Verlauf der negativen Schwankung im Allgemeinen.

Wurde zunächst der Schieber des Apparates so eingestellt, dass der Contactstift gerade in dem Momente den Contactdraht

[1] W. Kühne und J. Steiner, l. c. S. 164.

berührte, in welchem durch den Boussolestift die kurz vorher unterbrochene gute Nebenschliessung im Rheotomschlüssel wieder hergestellt worden war, so war in diesem Momente der Boussolekreis vollständig abgeblendet. Da die Boussolezeit eine sehr kurze ist, so vergeht fast die Zeit einer ganzen Umdrehung, bis dem Strome wieder der Zutritt zum Boussolekreise offen steht, und wenn während dieser Zeit der Process der negativen Schwankung abgelaufen ist — und es muss ja die Umdrehungsgeschwindigkeit des Rheotoms so gewählt werden, dass dies wirklich zutrifft — so ist bei dieser Schieberstellung keinerlei Einwirkung auf das Galvanometer zu erwarten. Die so charakterisirte Schieberstellung ist also gewissermassen als der Nullpunkt anzusehen, von welchem jederzeit das Experiment entweder ausgeht oder zu welchem es zurückkehrt. Über die Art, die Boussolezeit zu bestimmen, habe ich mich bereits geäussert; die Umdrehungsgeschwindigkeit wurde durchweg nach den Vorschriften von Bernstein ermittelt. In den im Anhange mitgetheilten Tabellen[1] bedeutet $Sch_1$ die Stellung des Schiebers, bei welcher dem Strome der Zutritt zum Galvanometer gestattet, $Sch_2$ die Stellung, bei welcher er wieder vom Galvanometer abgeblendet wurde. $U$ bedeutet die Anzahl der Rheotomumdrehungen, welche einem Fadenumlaufe entsprechen, $UF$ die Anzahl der Fadenumläufe in 60 Secunden. $U_r$ ist also $= 60/UF.U$. $\tau$ ist die Boussolezeit, sie ist also $= U_r.(Sch_1 - Sch_2)$. Der mit $Sch_1$ überschriebene Stab enthält die Stellung des Schiebers bei jeder einzelnen Beobachtung, der mit $A$ überschriebene die Ablenkungen, welche durch die Inductionsschläge hervorgerufen wurden, in Scalentheilen. Die Zahlen des dritten, mit $Z$ überschriebenen Stabes geben die Zeiten an, welche zwischen Reizung und Abblendung des Boussolekreises verstreichen. Als erstes Resultat fliesst aus den so angestellten Versuchen, dass die negative Schwankung sehr kurze Zeit nach der Reizung beginnt, und dass sie ferner eine gewisse Dauer besitzt, welche aber ebenfalls sehr klein ist.

---

[1] Ich habe es für überflüssig gehalten, sämmtliche Tabellen in extenso mitzutheilen; die im Anhange gegebene Auswahl illustrirt den Gang der Versuche zur Genüge.

Im Versuche II beginnt die Beobachtung bei der Stellung $Sch_1 = 0 \cdot 2005$; in diesem Momente wird aber gerade der Boussolekreis abgeblendet, und bis zur nächsten Wegräumung der Nebenschliessung im Rheotomschlüssel, durcn welche dann dem Nervenstrome wieder der Zutritt zum Galvanometer ermöglicht wird, verfliesst fast die Zeit einer ganzen Umdrehung. In diesem Falle beobachtet man keine negative Schwankung und ebenso in den ähnlichen Fällen der übrigen Versuche. Schiebt man nun den Schieber aufwärts nach der Reihenfolge der Zahlen, so dass die Reizung der Öffnung und Schliessung der Nebenschliessung im Rheotomschlüssel vorangeht, so tritt bei einer gewissen Schieberstellung, im Versuche II bei 0·2800, die erste minimale Ablenkung im Sinne einer negativen Schwankung auf. Rückt man den Schieber noch weiter vor, so nehmen die Ausschläge im Sinne einer negativen Schwankung rasch immer mehr zu, bis sie bei einer gewissen Schieberstellung, im Versuche III bei 0·3100, ihr Maximum erreichen; von diesem Maximum sinken sie dann langsam wieder ab und sind bei der Schieberstellung 0·3550 vollständig verschwunden.

Aus diesen Thatsachen ergibt sich zunächst, dass zwischen der Reizung an einer Stelle des Nerven und dem Beginne der negativen Schwankung an einer in einer gewissen Entfernung von diesem Punkte befindlichen abgeleiteten Strecke eine messbare Zeit vergeht, und ferner, dass die negative Schwankung innerhalb der abgeleiteten Strecke auch eine messbare Dauer besitzt; ferner zeigt sich, dass dieselbe nicht in einer der Zeit nach constant bleibenden Schwächung des Stromes, sondern in einem jeder Reizung sehr rasch folgenden Absinken und Wiederansteigen desselben besteht.

Aus den so angestellten Versuchen, besonders jenen der Versuchsreihe I, lässt sich auch im Allgemeinen die Gestalt der Curve bestimmen, nach welcher die negative Schwankung verläuft. Wollte man den Verlauf dieser Curve genau (punktweise) construiren, so müsste natürlich die Zeit, während welcher der Strom zum Galvanometer Zutritt hat, sehr klein

gemacht werden können. Diese Verkürzung der Boussolezeit wäre durch Vergrösserung der Umdrehungsgeschwindigkeit ja auch noch viel weiter zu treiben, als es in meinen Versuchen geschehen ist; denn »grössere Rotationsgeschwindigkeit des Rheotoms verkürzt die ausgeschnittenen Zeitdifferentiale, vermehrt aber in gleichem Maasse ihre Anzahl in der Zeit, so dass der Wirkung auf die Boussole kein Eintrag geschieht; je kleiner aber die Zeitdifferentiale, umso vollkommener erfüllt das Rheotom seine Aufgabe«.[1] Mit den mir zu Gebote stehenden Hilfsmitteln gelang es mir immerhin, die Boussolezeiten soweit herabzudrücken, dass ihr maximaler Werth 0·0026″, ihr minimaler 0·0003″ betrug. Ich habe trotzdem auch in allen Fällen, in welchen die negative Schwankung entweder ganz oder zum grössten Theile mit dem Rheotom untersucht worden war, ihren Verlauf durch eine Curve dargestellt, da eine solche den Vorgang am allerbesten zu illustriren geeignet ist. Die meisten der so gewonnenen Curven zeigen, dass die Zeit, welche verstreicht, bis die negative Schwankung ihr Maximum erreicht, kürzer ist als jene vom Maximum bis zum Verschwinden derselben. Freilich gehen hiebei die Reizungen, bei denen der Beginn der Schwankung beobachtet wurde, denjenigen voran, welche ihrem Ende entsprechen, und es ist nicht abzusehen, in welchem Grade hiebei die Ermüdung den Verlauf der ganzen Schwankungscurve beeinflusst. Ich habe deshalb die Versuchsreihe III in der Weise angestellt, dass zunächst das Ende der negativen Schwankung aufgefangen wurde. Die Versuche dieser Reihe ergeben aber einen ganz analogen Verlauf der Schwankung, so dass wir also den Satz aussprechen können: Die Curve der negativen Schwankung sinkt zu ihrem Maximum steil ab und steigt dann langsamer wieder an.

### 3. Fortpflanzungsgeschwindigkeit der negativen Schwankung.

*A. Octopus vulgaris.*

Die Discussion unserer Versuche hat bereits ergeben, dass zwischen dem Momente der Reizung des Nerven und

[1] L. Hermann, Untersuchungen über die Actionsströme des Nerven. II. Pflüger's Archiv, Bd. XXIV, S. 250. Anm.

dem Beginne der negativen Schwankung in der abgeleiteten Strecke eine messbare Zeit vergeht. Nennt man diese Zeit $t$, so würde sich daraus auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit $g$ der negativen Schwankung schliessen lassen, vorausgesetzt, dass es für dieselbe keinerlei Latenzstadium gibt, oder dass wir, falls ein solches existirt, die Mittel haben, die Grösse desselben zu bestimmen. Zur Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten können die Versuche der Reihe II herangezogen werden. Dieselben wurden in der Weise angestellt, dass der von Längs- und Querschnitt abgeleitete Nerv zuerst an einer von der abgeleiteten Strecke entfernteren und dann an einer derselben näheren Stelle gereizt wurde; dabei ging die Reizung an der entfernteren Stelle stets jener an der näheren voran, da an jener der Nerv rascher abstirbt. Beobachtet man in beiden Fällen, bei welcher Schieberstellung die ersten Spuren der negativen Schwankung auftreten, so entspricht die Differenz dieser beiden Schieberstellungen der Zeit, welche die negative Schwankung braucht, um den Weg zwischen den beiden gereizten Stellen zurückzulegen. Nach dieser Methode ergeben sich für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der negativen Schwankung folgende Werthe, die ich, da es mir auch darauf ankam, eine etwaige Abhängigkeit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit von der Reizintensität zu eruiren, gleich, nach den von mir angewendeten beiden Reizstufen ($RA = 2$ *cm* und $RA = 0$) gesondert, mittheile.

$RA = 2$ *cm*.

| | | $g$ |
|---|---|---|
| Versuch XVIII | | 2432 *mm* |
| „ XXXIV | | 1951 |
| Wahrscheinlichster Mittelwerth[1] | | 2192 |
| Wahrscheinlicher Fehler des Mittelwerthes | ± | 162 |
| Derselbe der einzelnen Beobachtung | ± | 229 |

[1] Der wahrscheinlichste Mittelwerth ist in diesen, wie in allen übrigen Fällen, das arithmetische Mittel und zwar aus folgenden Gründen. Die Berechnung von $g$ geschieht nach der Formel $g = \frac{s}{t}$. Hierin bedeutet $s$ die Distanz der beiden gereizten Stellen, wenn einmal an einer von der abgeleiteten

$RA = 0.$

| | | $g$ |
|---|---|---|
| Versuch XXVII | ......................... | 3658 *mm* |
| » XXVIII | ......................... | 3658 |
| » XXXIII | ......................... | 2195 |
| Wahrscheinlichster Mittelwerth | ............ | 3170 |
| Wahrscheinlicher Fehler des Mittelwerthes | ... | ± 329 |
| Derselbe der einzelnen Beobachtung | ........ | ± 569 |

Man kann nun aus der Versuchsreihe I und ebenso aus der Versuchsreihe II die Zeiten ableiten, welche vom Momente der Reizung bis zum Beginne der negativen Schwankung in der abgeleiteten Strecke verstreichen. Aus Reihe II werden sich so immer zwei Werthe ergeben, ein grösserer, welcher diese Zeit bei Reizung an einer der abgeleiteten Strecke ferneren Stelle, ein kleinerer, welcher dieselbe Zeit bei Reizung an einer der abgeleiteten Strecke näheren Stelle repräsentirt. Freilich lässt sich der Beginn der negativen Schwankung nicht immer völlig sicher feststellen, da dieselbe ja erst eine gewisse Grösse erreicht haben muss, um merklich zu werden. Betrachtet man indessen die gefundene Zeit als die der Fortpflanzung der

Strecke entfernteren *(e)*, das anderemal an einer der abgeleiteten Strecke näheren *(n)* Stelle gereizt wurde, respective die Entfernung der gereizten Stelle von der ersten ableitenden Elektrode; $t$ bedeutet die Zeit, welche der Differenz jener beiden Schieberstellungen entspricht, respective die Zeit, welche verfliesst zwischen dem Momente der Reizung und dem Beginne der negativen Schwankung in der abgeleiteten Strecke. $t$ ist in Secunden, $s$ in Millimetern ausgedrückt. Nach der Methode der kleinsten Quadrate ergeben sich die wahrscheinlichsten Mittelwerthe aus der Bedingung, dass die Summe der Fehlerquadrate $\Sigma\left(g-\frac{s}{t}\right)^2$ ein Minimum ist. Also muss

$$\frac{d\Sigma\left(g-\frac{s}{t}\right)^2}{dg}=0$$

sein; daraus ergibt sich aber $g=\frac{\Sigma\frac{s}{t}}{n}$, wenn $n$ die Anzahl der Beobachtungen ist. Dieser Ausdruck für $g$ ist aber nichts anderes als das arithmetische Mittel.

negativen Schwankung von der gereizten Stelle bis zur ersten ableitenden Elektrode, welche dem Längsschnitte anliegt, so erhält man für *g* Werthe, welche den obigen nahekommen. Dieselben werden im Allgemeinen etwas zu klein ausfallen, weil der Anfang der Schwankung aus dem eben angeführten Grunde etwas zu spät zur Beobachtung kommt.

Aus der Versuchsreihe I ergeben sich so folgende Werthe:

*RA* = 2 *cm.*

| | *g* |
|---|---|
| Versuch XXIII | 2308 *mm* |
| » XXXV | 2608 |
| Wahrscheinlichster Mittelwerth | 2458 |
| Wahrscheinlicher Fehler des Mittelwerthes | ± 101 |
| Derselbe der einzelnen Beobachtung | ± 143 |

*RA* = 0.

| | *g* |
|---|---|
| Versuch XXIV | 2083 *mm* |

Aus der Versuchsreihe II erhalten wir folgende Werthepaare:

*RA* = 2 *cm.*

| | *g* |
|---|---|
| Versuch XVIII | 2400 e. *mm* |
| | 2353 n. |
| » XXXIV | 2187 e. |
| | 2609 n. |
| Wahrscheinlichster Mittelwerth | 2387 |
| Wahrscheinlicher Fehler des Mittelwerthes | ± 58 |
| Derselbe der einzelnen Beobachtung | ± 117 |

*RA* = 0.

| | *g* |
|---|---|
| Versuch XXVII | 3731 e. *mm* |
| | 3846 n. |
| » XXVIII | 3582 e. |
| | 3461 n. |
| » XXXIII | 2239 e. |
| | 2308 n. |

Wahrscheinlichster Mittelwerth .............. 3195
Wahrscheinlicher Fehler des Mittelwerthes.... ± 195
Derselbe der einzelnen Beobachtung.... .... ± 485

Wie man sofort sieht, stimmen die nach beiden Methoden berechneten Werthe von $g$ bei gleichen Rollenabständen mit jeder bei derartigen Versuchen zu erwartenden Genauigkeit überein, wenn man den Werth $g = 2083\,mm$, der sich aus dem Versuche XXIV ergibt, ausschliesst, was, da es sich um den einzigen bei dieser Reizstufe ausgeführten Versuch handelt, jedenfalls erlaubt ist.

Hieraus kann man also den Schluss ziehen, dass zwischen dem Moment der Reizung durch Inductionsströme und dem Beginne der Schwankung an der gereizten Stelle kein durch unsere Mittel messbarer Zeitraum vergeht.

Durchmustert man weiter die Zeiten, welche zwischen dem Momente der Reizung und dem Beginne der negativen Schwankung in der abgeleiteten Strecke verfliessen, so findet man, dass dieselben um so grösser ausfallen, je grösser der Abstand zwischen der Reizstelle und der ersten ableitenden Elektrode ist, welche dem Längsschnitte anliegt; der Abstand zwischen Reizstelle und Querschnittselektrode ist dagegen gleichgiltig. Daraus folgt also, dass der Vorgang der negativen Schwankung in der abgeleiteten Strecke genau in dem Momente beginnt, in welchem die Fortpflanzung bis zur ersten, dem Längsschnitte anliegenden Elektrode stattgefunden hat.

Es gilt also für den marklosen Nerven weiter der Satz, dass beim Ablaufe der negativen Schwankung diejenige Stelle, an welcher sich dieselbe gerade befindet, an Positivität gegen den Querschnitt verliert, und dass dieser Verlust genau in dem Momente beginnt, in welchem die Schwankung an der betreffenden Längsschnittstelle anlangt, »und zwar ohne dass eine Vorbereitungszeit, sei es an der direct gereizten Stelle, sei es an den Stellen, denen die Erregung zugeleitet wird, der galvanischen Veränderung vorangeht«.

Obige Werthe lassen nun aber auch einen Schluss auf die Beziehungen zwischen der Reizintensität und der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der negativen Schwankung zu.

Aus den Werthen

$$\left.\begin{aligned} g &= 2192 \pm 162\,mm \\ g &= 2458 \pm 101 \\ g &= 2387 \pm 58 \end{aligned}\right\} RA = 2\,cm$$

findet sich als wahrscheinlichster Mittelwerth nach der Methode der kleinsten Quadrate

$$g = 2386\,mm.$$

Aus den Werthen

$$\left.\begin{aligned} g &= 3170 \pm 329\,mm \\ g &= 3195 \pm 195 \end{aligned}\right\} RA = 0$$

findet sich ebenso

$$g = 3188\,mm.$$

Diese letztgefundenen beiden Mittelwerthe zeigen ohne Weiteres, dass Erhöhung der Reizintensität die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der negativen Schwankung vergrössert.

Es ist gewiss nicht überflüssig, auch noch zu zeigen, wie gross die Wahrscheinlichkeit für eine derartige Abhängigkeit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit von der Reizintensität ist. Nehmen wir die beiden zusammengehörigen Werthe

$$g = 2387 \pm 58\,mm\ (RA = 2\,cm)$$

und

$$g = 3195 \pm 195\,mm\ (RA = 0),$$

so liegt der wahre Werth von $g$

für $RA = 2\,cm$:

mit der Wahrscheinlichkeit

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | gegen | 1 | zwischen | 2445 | und | 2329, |
| 10 | » | 1 | » | 2533 | » | 2241, |
| 100 | » | 1 | » | 2609 | » | 2165, |

für $RA = 0$:

mit der Wahrscheinlichkeit

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | gegen | 1 | zwischen | 3390 | und | 3000, |
| 10 | » | 1 | » | 3682 | » | 2708, |
| 100 | » | 1 | » | 3936 | » | 2454. |

Es ist also in diesem Falle die Wahrscheinlichkeit, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit bei grösserer Reizintensität auch wirklich eine grössere ist, mindestens 10:1.

An *Octopus vulgaris* wurden auch die Versuche I und II angestellt; sie ergeben folgende Werthe für $g$:

$RA = 2\,cm$ Versuch I . . . . . $g = 825\,mm$,
$RA = 0$ » II . . . . $g = 741$

Aus diesen Versuchen lässt sich über die Beziehungen zwischen Fortpflanzungsgeschwindigkeit der negativen Schwankung und Reizintensität keinerlei Schluss ziehen, was ja, da bei jeder Reizstufe nur ein Versuch angestellt worden ist, sich auch von selbst versteht.

Über die Ursache der sehr beträchtlichen Differenzen zwischen dem früheren für $g$ an *Octopus* gefundenen Mittelwerthe und den eben erhaltenen soll weiter unten, nachdem auch das an *Eledone moschata*, *Eledone Aldrovandi* und *Scaeurgus tetracirrus* gewonnene Zahlenmaterial beigebracht sein wird, die Rede sein.

### B. *Eledone moschata* und *Eledone Aldrovandi*.

Die hiehergehörigen Versuche gliedern sich in zwei Reihen, die zwar beide nach dem Plane der Versuchsreihe I angestellt worden sind, sich jedoch zunächst dadurch unterscheiden, dass in einer von ihnen durchweg mit beiden an ihren centralen Enden zusammengebundenen Mantelnerven (Doppelnerv $DN$), Länge nach aneinander lagen, experimentirt in der anderen immer nur ein Mantelnerv in

Die letztere Reihe ergibt folgende Werthe:

$RA = 2$ *cm.*

| | | $\frac{g}{mm}$ |
|---|---|---|
| Versuch | XXIX | 2391 |
| ( » | XXXVII | 805 ) |
| » | XXXVIII | 1707 |
| » | XXXIX | 2353 |
| Wahrscheinlichster Mittelwerth (nach Ausscheidung von Versuch XXXVII) | | 2150 |
| Wahrscheinlicher Fehler des Mittelwerthes | | ± 149 |
| Derselbe der einzelnen Beobachtung | | ± 259 |

$RA = 0.$

| | | $\frac{g}{mm}$ |
|---|---|---|
| Versuch | XXV | 1622 |
| » | XXVI | 2162 |
| » | XXX | 2222 |
| » | XXXI | 2174 |
| Wahrscheinlichster Mittelwerth | | 2045 |
| Wahrscheinlicher Fehler des Mittelwerthes | | ± 95 |
| Derselbe der einzelnen Beobachtung | | ± 191 |

Aus den am Doppelnerven angestellten Versuchen ergibt sich:

$RA = 2$ *cm.*

| | | $\frac{g}{mm}$ |
|---|---|---|
| Versuch | III | 677 |
| » | IV | 757 |
| » | V | 769 |
| » | VII | 542 |
| » | X | 563 |
| » | XII | 803 |
| » | XIV | 539 |
| » | XIX | 446 |
| Wahrscheinlichster Mittelwerth | | 637 |
| Wahrscheinlicher Fehler des Mittelwerthes | | ± 31 |
| Derselbe der einzelnen Beobachtung | | ± 89 |

$RA = 0.$

| | $g$ |
|---|---|
| Versuch IX ..................................... | 859 *mm* |
| » XV ............................................ | 623 |
| Wahrscheinlichster Mittelwerth ............. | 741 |
| Wahrscheinlicher Fehler des Mittelwerthes .... | ± 80 |
| Derselbe der einzelnen Beobachtung .......... | ±113 |

Von den beiden Versuchsreihen an *Eledone moschata* ergibt nur die letzte, am Doppelnerven angestellte, eine deutliche Vergrösserung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der negativen Schwankung bei Steigerung der Reizintensität.

Im Versuche VIII, dem einzigen an *Eledone Aldrovandi* angestellten, fand sich $g = 476$ *mm*.

### C. *Scaeurgus tetracirrus.*

Für die Nerven dieses Cephalopoden ergeben sich folgende Werthe:

$RA = 2$ *cm*.

| | $g$ |
|---|---|
| Versuch XXII ..................................... | 1875 *mm* |

$RA = 0.$

| | $g$ |
|---|---|
| Versuch XX ..................................... | 1065 *mm* |
| » XXI ............................................ | 1351 |
| Wahrscheinlichster Mittelwerth ............. | 1208 |
| Wahrscheinlicher Fehler des Mittelwerthes .... | ± 96 |
| Derselbe der einzelnen Beobachtung .......... | ± 136 |

Fragen wir uns zunächst, wodurch die Abweichungen der einzelnen durch Beobachtung gefundenen Werthe von $g$ von den zugehörigen wahrscheinlichsten Mittelwerthen bedingt sind, so kann dies nur durch den Einfluss von Beobachtungsfehlern erklärt werden, und es wird vielleicht am Platze sein, den Einfluss solcher Beobachtungsfehler auf das Resultat für unseren Fall genauer zu analysiren. Die Berechnung der Versuche

geschah, wie schon bemerkt worden ist, nach der Formel $g = \frac{s}{t}$. Hierin ist $s$ eine direct gemessene Grösse, die Länge einer gewissen Nervenstrecke, und es fragt sich, mit welchem Grade von Genauigkeit man überhaupt im Stande ist, eine solche am marklosen Nerven zu messen. Es soll gleich vorweg bemerkt werden, dass hier die Schwierigkeiten noch viel grössere sind, als am markhaltigen Nerven des Frosches; bei letzterem bestimmte v. Helmholtz[1] die Streckenlänge in der Weise, dass er den Nerven so weit spannte, bis die queren atlasartigen Streifen seiner Oberfläche, die sogenannte Fontana'sche Bänderung, verschwanden. Er gibt aber ausdrücklich zu, dass dabei immer einige Millimeter dem Gutdünken überlassen bleiben. Am marklosen Nerven fehlt auch jeder derartige Anhaltspunkt, welcher es ermöglichen würde, die Messung jedesmal in der gleichen Weise auszuführen; der Nerv zieht sich ausserordentlich stark zusammen, sowie er bei der Präparation von dem ihn umgebenden Bindegewebe befreit und an seinem centralen Ende durchschnitten worden ist, und es bleibt völlig dem Gutdünken überlassen, wie weit man ihn nachher behufs Messung dehnen will; denn auch seine Dehnbarkeit ist eine weit grössere, als die des markhaltigen Nerven, obwohl ich hierüber, mangels eigens darauf gerichteter Messungen, keine ziffermässigen Angaben beibringen kann. Ich habe mir, um die Länge der betreffenden Strecke festzustellen, nicht anders helfen können, als dass ich den Nerven zunächst mit Längs- und Querschnitt den ableitenden Elektroden so anlegte, dass die abgeleitete Strecke einen Bogen von grösserem oder geringerem Krümmungsradius bildete; hierauf wurde die eine Elektrode von der anderen so weit entfernt, bis das zwischen ihnen ausgespannte Stück möglichst geradlinig verlief. In eben derselben Weise wurde mit den Antheilen des Nerven verfahren, welcher zwischen der Längsschnittselektrode und den Reizelektroden lagen.

[1] H. v. Helmholtz, Messungen über den zeitlichen Verlauf der Zuckung animalischer Muskeln und die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Reizung in den Nerven. Archiv für Anatomie u. s. w. 1850, S. 339. — Wissenschaftliche Abhandlungen, Bd. II, Leipzig 1883, S. 820.

Nach Schluss des Versuches wurden dann an den in ihrer Stellung belassenen Nerven die betreffenden Strecken durchgemessen. Aber auch bei sorgfältigster Einhaltung dieses Verfahrens, welches mir nach einiger Übung immer noch die besten Resultate ergab und — was bei der Hinfälligkeit des Nerven sehr wesentlich ist — auch nicht allzulange Zeit in Anspruch nahm, schätze ich den bei der Längenmessung begangenen Fehler auf immerhin $\pm 5$ *mm.*

Bezeichnen wir den durch eine ungenaue Messung der Strecke $s$ begangenen Fehler mit $f_s$ und den daraus sich ergebenden Fehler im Resultate mit $F_s$, so ist nach den Regeln der Fehlerrechnung

$$F_s = f_s \frac{\partial\left(\frac{s}{t}\right)}{\partial s} = f_s \frac{1}{t}.$$

Die Grösse $g$ ist nach obiger Formel aber auch eine Function von $t$, und es fragt sich weiter, in welchem Masse durch fehlerhafte Bestimmung von $t$ der Werth von $g$ beeinflusst werden kann. Ist $f_t$ der bei der Bestimmung von $t$ begangene Fehler und ist $F_t$ der dadurch bedingte Fehler des Resultates, so ist

$$F_t = f_t \frac{\partial\left(\frac{s}{t}\right)}{\partial t} = -f_t \frac{s}{t^2}.$$ [1]

---

[1] Die genauen Werthe für diesen von $f_t$ herrührenden Fehler sind für ein negatives $f_t$:

$$F_t = f_t \frac{s}{(t-f_t)t} = f_t \frac{s}{t^2-f_t t},$$

für ein positives $f_t$:

$$F_t = -f_t \frac{s}{(t+f_t)t} = -f_t \frac{s}{t^2+f_t t}.$$

Erlaubt man sich, im Nenner dieser beiden Ausdrücke die Producte $f_t t$ zu vernachlässigen, was mit Rücksicht auf ihre Grössenordnung zulässig ist, so werden die beiden Ausdrücke $= f_t \frac{s}{t^2}$, resp. $-f_t \frac{s}{t^2}$; der erstere Werth ist aber

Die beiden partiellen Differentialquotienten behalten ihr Vorzeichen, wenn $f_s$ und $f_t$ positiv sind, d. h. wenn die gemessene Nervenstrecke zu gross, die Zeit, welche vom Momente der Reizung bis zum Beginne der negativen Schwankung verstreicht, respective jene, welche der Differenz der beiden Schieberstellungen einmal bei entfernterer und dann bei näherer Reizung entspricht, zu klein gefunden worden ist. Ist dagegen $s$ zu klein und $t$ zu gross gefunden worden, so sind beide Differentialquotienten mit entgegengesetztem Vorzeichen zu nehmen. Fragen wir endlich nach dem Gesammtfehler, welcher aus den beiden Beobachtungsfehlern $f_s$ und $f_t$ zusammengesetzt ist, so hat dieser offenbar den grössten Werth

$$\frac{\pm f_s t + f_t s}{t^2}$$

wenn entweder $s$ zu gross und $t$ zu klein gefunden worden ist oder beide umgekehrt. Der zu erwartende mittlere Gesammtfehler ist

$$\pm\sqrt{F_s^2+F_t^2} = \frac{\pm\sqrt{(f_s t)^2+(f_t s)^2}}{t}.$$

Der so bestimmte Fehler erklärt aber die Abweichungen von dem wahrscheinlichsten Mittelwerthe vollständig. Ist z. B. im Versuche XXVII *c* bei Bestimmung der Länge der Nervenstrecke ein Fehler von 5 *mm*, bei Bestimmung der Zeit ein solcher von 0·0005″ gemacht worden, so ist der von $f_s$ stammende Fehler $F_s = \pm 746$ *mm*, der von $f_t$ stammende $F_t = \pm 278$ *mm*. Im ungünstigsten Falle beträgt also der Gesammtfehler $\pm 1024$ *mm*, im wahrscheinlichen Falle $\pm 796$ *mm*.

Verweilen wir noch einen Augenblick bei den beiden zuletzt gefundenen Werthen für *Eledone*, $g = 637 \pm 31$ *mm* ($RA = 2$ *cm*) und $g = 741 \pm 80$ *mm* ($RA = 0$). Wenn man aus den unter den gleichen Bedingungen angestellten Ver-

nichts anderes als der negativ gewonnene mit $f_t$ multiplicirte partielle Differentialquotient von $\frac{s}{t}$ nach $t$, der zweite ist dieser Differentialquotient selbst multiplicirt mit $f_t$.

suchen v. Uexküll's, mit Ausschluss des Versuches, welcher an einem mit Eiswasser gekühlten Nerven gemacht worden ist, den wahrscheinlichsten Mittelwerth für die Geschwindigkeit der Erregungsleitung berechnet, so findet man dieselbe = 715 ± 40 *mm*. Diese Zahl stimmt mit jeder nur wünschenswerthen Genauigkeit mit den aus meinen Versuchen abgeleiteten Mittelwerthen für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der negativen Schwankung überein. Daraus ergibt sich also, dass im marklosen Nerven der Erregungsvorgang und der Vorgang der negativen Schwankung eine und dieselbe Geschwindigkeit besitzen. Wir werden also auch schliessen dürfen, dass der Vorgang der Erregung und jener, welchen wir durch die Erscheinung der negativen Schwankung wahrnehmen, ein und derselbe ist. Endlich werden wir mit Rücksicht auf die von mir gefundene Vergrösserung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der negativen Schwankung bei Steigerung der Reizintensität auch für die Erregung selbst den Satz aufstellen dürfen, dass dieselbe bei stärkeren Reizen rascher in der marklosen Nervenfaser abläuft, als bei schwächeren. An den marklosen Nervenfasern von *Anodonta* hatte, wie oben bereits bemerkt worden ist, Fick auf einem ganz anderen Wege dasselbe gefunden.

Es erübrigt mir jetzt noch, zu untersuchen, wodurch die so beträchtlichen Differenzen zwischen der zweiten Gruppe von Mittelwerthen für *g*, welche durchweg unter 1 *m* betragen, und der ersten, in welcher *g* zwischen 2 *m* und 3·5 *m* liegt, bedingt sein können. Dass es sich hier nicht um den oben erörterten Einfluss von Beobachtungsfehlern handeln kann, ist ohne Weiteres klar; auch darf nicht daran gedacht werden, dass die niedrigen Werthe für *g*, welche sich bei *Eledone* ergaben, etwa dadurch bedingt sein könnten, dass in den betreffenden Versuchen jedesmal beide der Länge nach aneinandergelegte Nerven verwendet wurden. Ein solches Verhalten hätte erstens keinerlei Analogie mit dem am markhaltigen Froschnerven beobachteten, ausserdem ergibt sich aus den betreffenden *Octopus*-Versuchen, die nur mit einem Nerven angestellt wurden, ein ebenso geringer Werth für *g*. Nun gehören aber

die hohen Werthe für $g$ durchwegs einer späteren Jahreszeit an als die niedrigen, wenn man vom Versuche XXXVII absieht, welcher auch bei der Berechnung der Mittelwerthe ausgeschlossen worden ist. Dieser Einfluss der Jahreszeit kann aber in unserem Falle nicht anders gedeutet werden, als dass die höhere Temperatur eine Vergrösserung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der negativen Schwankung oder, wie wir jetzt auch sagen dürfen, der Erregung bedinge. Leider habe ich es versäumt, in jedem einzelnen Falle die Temperatur des Galvanometerzimmers und des Seewassers, in welchem die Thiere vor dem Versuche gehalten worden waren, zu bestimmen. Doch weiss ich mich ganz sicher zu entsinnen, dass von Mitte April bis Anfang Mai d. J., in welche Zeit die Versuche mit grossen Werthen von $g$ fallen, die Temperatur des Galvanometerzimmers, entsprechend der hohen Aussentemperatur, fast durchwegs eine sehr hohe war. Umgekehrt war gerade in diesem Jahre bis Anfang April die Temperatur in Neapel eine sehr niedrige.

Diese Abhängigkeit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Erregung von der Temperatur steht in völliger Analogie mit den von anderen Untersuchern gemachten Beobachtungen.

Bei *Eledone* hat schon v. Uexküll[1] in einem seiner Versuche eine Verringerung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit durch Abkühlung der Nerven mit Eiswasser beobachtet, und die analogen Beobachtungen liegen von Fredericq und Vandevelde[2] für die Scheerennerven des Hummers vor. Am motorischen Froschnerven hat v. Helmholtz[3] eine sehr

[1] J. v. Uexküll, Physiologische Untersuchungen an *Eledone moschata*. III. Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Erregung in den Nerven. Zeitschrift für Biologie, Bd. XXX, N. F. XII, S. 322.

[2] L. Fredericq et G. Vandevelde, Vitesse de transmission de l'excitation motrice dans les nerfs du Homard. Comptes rendus. Tome XCI. S. 239.

[3] H. v. Helmholtz, Messungen über den zeitlichen Verlauf der Zuckung animalischer Muskeln und die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Reizung in den Nerven. Archiv für Anatomie u. s. w. 1850, S. 359 ff. — Wissenschaftliche Abhandlungen, Bd. II, Leipzig 1883, S. 838 ff. — Derselbe, Messungen über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Reizung in den Nerven. Zweite Reihe. Archiv für Anatomie u. s. w. 1852, S. 216. — Wissenschaftliche Abhandlungen. Bd. II, Leipzig 1883, S. 860.

beträchtliche Verlangsamung der Nervenleitung (bis auf ein Zehntel ihres Werthes) durch Kälte gefunden und einen gleichen Einfluss der Temperatur in Gemeinschaft mit Baxt[1] auch an den motorischen Nerven des Menschen beobachtet; sie konnten hier die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Erregung in ausgiebigem Masse willkürlich vergrössern oder verkleinern, je nachdem sie das Handgelenk oder den ganzen Arm künstlich erwärmten oder abkühlten; die Leitungsgeschwindigkeit liess sich so zwischen 30 und fast 90 *m* variiren. Wir haben also wohl allen Grund, auch in unserem Falle die Erhöhung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit auf das Drei- bis Fünffache in den bei vorgerückter Jahreszeit angestellten Versuchen als durch die erhöhte Temperatur bedingt anzusehen. Wir werden endlich aus den für *Octopus* und *Eledone* gefundenen Werthen für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der negativen Schwankung, so weit sie überhaupt unter sich vergleichbar sind, auch den Schluss ziehen dürfen, dass dieselbe cet. par. bei diesen beiden Cephalopodenspecies die gleiche ist.

Der für *Scaeurgus tetracirrus* gefundene Mittelwerth entspricht ungefähr dem arithmetischen Mittel aus den beiden oben berechneten Mittelwerthen; es ist wohl anzunehmen, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Erregung auch bei dieser Cephalopodenspecies cet. par. dieselbe sein wird, wie bei *Octopus* und *Eledone*; doch ist die Zahl der hiehergehörigen Versuche eine zu geringe, als dass eine weitere Discussion derselben am Platze wäre. Der eine, nur gelegentlich an *Eledone Aldrovandi* angestellte Versuch ergibt für *g* einen Werth, welcher sich den für *Eledone* und *Octopus* gefundenen kleinen Werthen gut anschliesst.

### 4. Dauer der negativen Schwankung.

Wir haben schon gesehen, dass der Vorgang der negativen Schwankung innerhalb einer von Längs- und Querschnitt ab-

---

[1] H. v. Helmholtz, Neue Versuche über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Reizung in den motorischen Nerven des Menschen, ausgeführt von N. Baxt aus Petersburg. Monatsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin, 31. März 1870, S. 184. — Wissenschaftliche Abhandlungen, Bd. II, Leipzig 1883, S. 939.

geleiteten Nervenstrecke kein momentaner ist, sondern sich über einen mittelst des Rheotoms sehr wohl messbaren Zeitraum erstreckt. Diese Dauer der ganzen negativen Schwankung nach einem einzelnen Reizstosse kann in der Weise bestimmt werden, dass man die Schieberstellungen aufsucht, welche dem Anfange und Ende der negativen Schwankung entsprechen, und von der, der Differenz dieser Stellungen entsprechenden Zeit diejenige Zeit in Abzug bringt, welche der Boussoleschluss selbst bei jedem einzelnen Umlaufe des Rheotoms in Anspruch nimmt. Es ist also, wenn wir jene Schieberstellung, bei welcher der erste Ausschlag im Sinne einer negativen Schwankung beobachtet wird, mit $Sch_a$, und jene, bei welcher dieselbe eben verschwunden ist, mit $Sch_e$ bezeichnen, die Dauer der ganzen Schwankung

$$\vartheta = (Sch_e - Sch_a)\, U_r - \tau,$$

worin $\tau$ die Boussolezeit $U_r\, (Sch_1 - Sch_2)$ bedeutet.

Nach dieser Formel ergeben sich für die Dauer der negativen Schwankung die in den folgenden Tabellen zusammengestellten Werthe; auch hier sind die bei den zwei verschiedenen Reizstufen gefundenen Werthe von $g$ wieder gesondert mitgetheilt, damit eine etwa bestehende Beziehung zwischen Reinzintensität und Dauer der negativen Schwankung hervortritt.

*A. Octopus vulgaris.*

$RA = 2\ cm.$

| | $lq$ | $\vartheta$ |
|---|---|---|
| Versuch XXIII | 7 *mm* | 0·0085″ |
| » XXXV | 18 | 0·0103 |
| Wahrscheinlichster Mittelwerth | | 0·0094 |
| Wahrscheinlicher Fehler des Mittelwerthes | | ± 0·0006 |
| Derselbe der einzelnen Beobachtung | | ± 0·0009 |

$RA = 0.$

| | $lq$ | $\vartheta$ |
|---|---|---|
| Versuch II | 7 *mm* | 0·0145″ |
| » XXIV | 11 | 0·0127 |

| | | |
|---|---|---|
| Versuch XXVII ............ | 15 *mm* | 0·0144″<br>0·0103 |
| » XXVIII ........... | 14 | 0·0082<br>0·0103 |
| » XXXIII ........... | 10 | 0·0082<br>0·0062 |

Wahrscheinlichster Mittelwerth .............. 0·0106
Wahrscheinlicher Fehler des Mittelwerthes .... ± 0·0007
Derselbe der einzelnen Beobachtung.......... ± 0·0020

*Ba. Eledone moschata.*

*RA* = 2 *cm.*

| | *lq* | $\vartheta$ |
|---|---|---|
| Versuch XXIX ............ | 10 *mm* | 0·0083″ |
| » XXXVII .......... | 4 | 0·0082 |
| ( » XXXVIII .......... | 5 | 0·0036 ) |
| » XXXIX ........... | 8 | 0·0077 |

Wahrscheinlichster Mittelwerth (nach Ausscheidung von Versuch XXXVIII) ............ 0·0081
Wahrscheinlicher Fehler des Mittelwerthes .... ± 0·0001
Derselbe der einzelnen Beobachtung ......... ± 0·0002

*RA* = 0.

| | *lq* | $\vartheta$ |
|---|---|---|
| Versuch XXV ............. | 11 *mm* | 0·0137″ |
| » XXVI ............ | 12 | 0·0095 |
| » XXX ............. | 8 | 0·0113 |
| » XXXI ............ | 11 | 0·0083 |

Wahrscheinlichster Mittelwerth .............. 0·0107
Wahrscheinlicher Fehler des Mittelwerthes .... ± 0·0008
Derselbe der einzelnen Beobachtung ......... ± 0·0016

*Bb. Eledone moschata DN.*

*RA* = 2 *cm.*

| | *lq* | $\vartheta$ |
|---|---|---|
| Versuch III ............... | 4 *mm* | 0·0084″ |
| » IV ............... | 5 | 0·0076 |

| | | |
|---|---|---|
| Versuch V ............... | 5 *mm* | 0·0086 |
| » VII ............... | 4 | 0·0105 |
| » X ............... | 5 | 0·0078 |
| » XII ............... | 4 | 0·0088 |
| » XIV ............... | 4 | 0·0087 |
| Wahrscheinlichster Mittelwerth ............... | | 0·0086 |
| Wahrscheinlicher Fehler des Mittelwerthes .... | | ± 0·0002 |
| Derselbe der einzelnen Beobachtung .......... | | ± 0·0006 |

$RA = 0.$

| | $lq$ | $\vartheta$ |
|---|---|---|
| Versuch IX ............... | 4 *mm* | 0·0139″ |
| » XV ............... | 6 | 0 0179 |
| Wahrscheinlichster Mittelwerth ............... | | 0·0159 |
| Wahrscheinlicher Fehler des Mittelwerthes .... | | ± 0·0013 |
| Derselbe der einzelnen Beobachtung .......... | | ± 0·0019 |

Erlaubt man sich die Annahme, dass die Dauer der negativen Schwankung cet. par. bei *Octopus* und ***Eledone*** dieselbe ist, so ergibt sich aus den Mittelwerthen

$$\left.\begin{array}{l}\vartheta = 0\cdot0094 \pm 0\cdot0006'' \\ \vartheta = 0\cdot0081 \pm 0\cdot0001 \\ \vartheta = 0\cdot0086 \pm 0\cdot0002\end{array}\right\} RA = 2\,cm$$

als wahrscheinlichster Mittelwerth, nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet

$$\vartheta = 0\cdot0082''.$$

und ebenso aus den Mittelwerthen

$$\left.\begin{array}{l}\vartheta = 0\cdot0106 \pm 0\cdot0007'' \\ \vartheta = 0\cdot0107 \pm 0\cdot0008 \\ \vartheta = 0\cdot0159 \pm 0\cdot0013\end{array}\right\} RA = 0$$

$$\vartheta = 0\cdot0113''.$$

Diese beiden Mittelwerthe zeigen in der That, dass die Dauer der Schwankung bei grösserer Reizintensität eine längere ist.

Diese Abhängigkeit der Dauer der negativen Schwankung von der Reizintensität ist eine viel evidentere als die der Fortpflanzungsgeschwindigkeit, wie folgende Rechnung ergibt. Es liegt für $\vartheta = 0 \cdot 0086 \pm 0 \cdot 0002''$ ($RA = 2\,cm$) und $\vartheta = 0 \cdot 0159 \pm$ $\pm\, 0 \cdot 0013''$ ($RA = 0$) der wahre Werth von $\vartheta$

für $RA = 2\,cm$

mit der Wahrscheinlichkeit

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | gegen | 1 | zwischen | 0·0088″ | und | 0·0084″ |
| 10 | » | 1 | » | 0·0091 | » | 0·0081 |
| 100 | » | 1 | » | 0·0094 | » | 0·0078 |
| 1000 | » | 1 | » | 0·0096 | » | 0·0076 |

für $RA = 0$

mit der Wahrscheinlichkeit

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | gegen | 1 | zwischen | 0·0172″ | und | 0·0146″ |
| 10 | » | 1 | » | 0·0191 | » | 0·0127 |
| 100 | » | 1 | » | 0·0208 | » | 0·0110 |
| 1000 | » | 1 | » | 0·0221 | » | 0·0097 |

Es ist also in diesem Falle die Wahrscheinlichkeit 1000 : 1, dass die Dauer der negativen Schwankung bei grösserer Reizintensität eine längere ist als bei geringerer Reizintensität.

Es wäre wünschenswerth gewesen, diese Abhängigkeit der Dauer der negativen Schwankung von der Reizintensität in der Weise noch weiter zu verfolgen, dass man die Reizstärken noch mannigfacher variirt hätte. Dies war jedoch bei meinen Versuchen aus folgenden Gründen nicht durchführbar. Eine Steigerung der Reizintensität, die ja, da die maximalen Reizintensitäten bei einem Rollenabstande $= 0$ erhalten wurden, nur durch Steigerung der Intensität des primären Stromes hätte erreicht werden können, erschien schon mit Rücksicht auf die Möglichkeit unipolarer Reizung der Nerven in der Boussolestrecke nicht angezeigt. Eine Herabsetzung der Intensität durch weiteres Abschieben der secundären von der primären Rolle war deshalb nicht thunlich, weil dann, wie der Versuch zeigte, die einzelnen Ausschläge im

Galvanometer meist so klein wurden, dass eine genauere Verfolgung des zeitlichen Ablaufes der Schwankung nicht mehr möglich war. Ich habe mich deshalb auf die beiden gewählten Reizintensitäten beschränkt, bei denen übrigens die Abhängigkeit zwischen Reizstärke und Dauer der Schwankung, wie eben gezeigt worden ist, mit jeder nur wünschenswerthen Deutlichkeit hervortritt.

Ein Einfluss der Länge der abgeleiteten Strecke auf die Dauer der negativen Schwankung lässt sich nach meinen Versuchen nicht erkennen, wenn es auch, wie Bernstein[1] zuerst betont hat, sehr wahrscheinlich ist, dass ein solcher existirt.

### *C. Scaeurgus tetracirrus.*

$RA = 2\ cm.$

| | $lq$ | $\vartheta$ |
|---|---|---|
| Versuch XXII ........... | 5 *mm* | 0·0060″ |

$RA = 0.$

| | $lq$ | $\vartheta$ |
|---|---|---|
| Versuch XX............. | 8 *mm* | 0·0177″ |
| » XXI ............ | 9 | 0·0124 |

| | |
|---|---|
| Wahrscheinlichster Mittelwerth ............ | 0·0150 |
| Wahrscheinlicher Fehler des Mittelwerthes ... | ± 0·0017 |
| Derselbe der einzelnen Beobachtung ........ | ± 0·0024 |

Die aus diesen Versuchen berechneten Werthe von $\vartheta$ stimmen mit den für *Octopus* und *Eledone* gefundenen in befriedigender Weise überein; sie zeigen vor Allem, dass auch hier die Dauer der negativen Schwankung bei grösserer Reizintensität eine längere ist. Da die Zahl der hiehergehörigen Versuche eine sehr geringe ist, so sind sie bei der Berechnung der Mittelwerthe von $\vartheta$ nicht weiter berücksichtigt worden.

Die Dauer der negativen Schwankung lässt sich nun, wie Bernstein gezeigt hat, auch noch in anderer Weise ermitteln. Wird nämlich, wie es in den Versuchen der Reihe III geschehen ist, zunächst diejenige Schieberstellung ($Sch_e$) auf-

[1] J. Bernstein, l. c. S. 191.

gesucht, welche dem Ende der negativen Schwankung entspricht, so ist $(Sch_e - Sch_1) U_r$ die Zeit von der Reizung bis zum Ende der negativen Schwankung. Berechnet man weiter aus der schon durch die anderen Versuche ermittelten Fortpflanzungsgeschwindigkeit die Zeit $t$, welche verstreicht, bis die Schwankung an der ersten ableitenden Längsschnittselektrode angelangt ist, so ergibt sich die Dauer der negativen Schwankung aus der Formel

$$\vartheta = (Sch_e - Sch_1) U_r - t.$$

Diese Methode bietet den Vortheil, dass der Nerv noch nicht durch zu häufige Reizungen ermüdet ist zu einer Zeit, da man bereits über alle Daten zur Berechnung von $\vartheta$ verfügt. Die hiehergehörigen Versuche wurden allerdings auch dann in der Weise fortgesetzt, dass man den Schieber des Apparates so weit in einem der sonstigen Bewegungsrichtung entgegengesetzten Sinne vorschob, bis die übrigen Theile der Schwankung und auch ihr Beginn aufgefangen waren. So konnte dann auch aus diesen Versuchen nicht nur die Dauer der Schwankung in der gewöhnlichen Weise berechnet, sondern auch die ganze Schwankungscurve von rückwärts construirt werden, und es war der zweite aufsteigende Theil dieser Curve unter analogen Bedingungen gewonnen, wie in den übrigen Versuchen der absteigende.

Es bedarf kaum der Bemerkung, dass zur Berechnung von $\vartheta$ nach dieser Methode für $g$ ein Mittelwerth genommen wurde, bei dessen Berechnung die aus denselben Versuchen sich ergebenden Werthe für diese Grösse ausgeschlossen worden waren. Die betreffenden Mittelwerthe sind für Versuch X ($RA = 2\,cm$) $g = 647 \pm 35\,mm$ (wahrscheinlichster Mittelwerth aus den Versuchen III, IV, V, VII, XII, XIV und XIX), für den Versuch XXIX ($RA = 2\,cm$) $g = 2049 \pm 230\,mm$ (wahrscheinlichster Mittelwerth aus den Versuchen XXIX und XXXVIII), für die Versuche XXX und XXXI ($RA = 0$) $g = 1892 \pm 182\,mm$ (wahrscheinlichster Mittelwerth aus den Versuchen XXV und XXVI).

In den folgenden Tabellen sind die so gefundenen Werthe für $\vartheta$ (sie beziehen sich sämmtlich auf *Eledone moschata*) in

dem Stabe $\vartheta$ (II. M.) angeführt; zum Vergleiche habe ich auch die sich aus diesen Versuchen nach der I. Methode ergebenden Werthe für $\vartheta$ in dem Stabe $\vartheta$ (I. M.) nochmals zusammengestellt.

*RA* = 2 *cm*.

| | *lq* | $\vartheta$ (I. M.) | $\vartheta$ (II. M.) |
|---|---|---|---|
| Versuch X | 5 *mm* | 0·0078″ | 0·0096″ |
| " XXXIX | 8 | 0·0077 | 0·0070 |
| Wahrscheinlichster Mittelwerth | | 0·00775 | 0·0083 |
| Wahrscheinlicher Fehler des Mittelwerthes | | ± 0·00005 | 0·0009 |
| Derselbe der einzelnen Beobachtung | | ± 0·00003 | 0·0012 |

*RA* = 0.

| | *lq* | $\vartheta$ (I. M.) | $\vartheta$ (II. M.) |
|---|---|---|---|
| Versuch XXX | 8 *mm* | 0·0113″ | 0·0107″ |
| " XXXI | 11 | 0·0083 | 0·0075 |
| Wahrscheinlichster Mittelwerth | | 0·0098 | 0·0091 |
| Wahrscheinlicher Fehler des Mittelwerthes | | ± 0·0010 | ± 0·0011 |
| Derselbe der einzelnen Beobachtung | | ± 0·0014 | ± 0·0015 |

Auch die nach der II. Methode berechneten Werhe von $\vartheta$ sprechen vor Allem dafür, dass die Dauer der negativen Schwankung eine umso längere ist, je grösser die Reizintensität. Freilich ist dieses Verhalten an ihnen durchaus nicht so eclatant zu demonstriren, wie an den früher gefundenen Werthen von $\vartheta$, weil eben die Anzahl der hiehergehörigen Versuche wieder nur eine kleine ist. Bemerkenswerth erscheint auch noch der Umstand, dass in den Versuchen XXX, XXXI und XXXIX die nach der zweiten Methode für $\vartheta$ gefundenen Werthe kleiner sind, als die nach der ersten sich ergebenden. Es würde dies wohl nichts anderes heissen, als dass am relativ unermüdeten Nerven die Dauer der Schwankung etwas kürzer ausfällt, als am ermüdeten. Um

diesen Satz, der ja a priori nicht unwahrscheinlich ist, jedoch als allgemein giltig hinstellen zu können, müsste die Anzahl der Versuche eine viel grössere sein; denn wie sich aus den für die wahrscheinlichen Fehler der einzelnen Beobachtungen berechneten Werthen ergibt, liegen die Differenzen zwischen beiden Werthen von $\vartheta$ noch innerhalb der Fehlergrenzen. Ein Einfluss der abgeleiteten Strecke auf die Dauer der Schwankung lässt sich auch bei dieser Art der Berechnung von $\vartheta$ nicht nachweisen.

### 5. Absolute Grösse der negativen Schwankung.

»Dass die Gesammtstärke der negativen Schwankung welche bei dauernd geschlossenem Nervenstrome, unter Einwirkung tetanisirender Reize am Galvanometer sichtbar wird, mit der Stärke der Reizung zunimmt, ist bereits von du Bois-Reymond gezeigt worden. Diese Erscheinung könnte nun verschiedene Ursachen haben. Entweder es nimmt die Intensität der einzelnen, auf jeden Reiz folgenden Schwankungen, mit der Stärke der Reize bei gleichbleibender Dauer derselben zu, oder es nimmt die Dauer zu bei gleichbleibender Intensität, oder endlich es verändern sich beide Grössen gleichzeitig in demselben Sinne«.

Von diesen drei von Bernstein statuirten Möglichkeiten entspricht nach seinen Untersuchungen für den motorischen Froschnerven nur die erste der Wirklichkeit; mit der Stärke der Reize wächst einfach die Höhe der Schwankungscurve, ohne dass die Dauer der Schwankung dabei wesentlich zunimmt; wenigstens ist es ihm nicht gelungen, eine gesetzmässige Veränderung der Dauer bei Variirung der Reizstärke mit den ihm zu Gebote stehenden Hilfsmitteln festzustellen.

Auch an den bisher untersuchten marklosen Nerven wächst die Gesammtstärke der negativen Schwankung bei dauernd geschlossenem Nervenkreise unter tetanisirender Reizung bei Steigerung der Reizintensität; und ein Blick auf die am Schlusse mitgetheilten Tabellen und Curven lehrt ohne Weiteres, dass auch für unsere Cephalopodennerven die Höhe der Schwankungscurve der Reizintensität direct proportional ist. Da wir aber soeben auch eine derartige Proportionalität zwischen

Dauer der negativen Schwankung und Reizintensität gefunden haben, so gilt für den marklosen Nerven der Cephalopoden der Satz, dass die Vergrösserung der Gesammtstärke der negativen Schwankung bei dauernd geschlossenem Nervenstrome bei Erhöhung der Reizintensität dadurch zu Stande kommt, dass Grösse und Dauer der Schwankung gleichzeitig zunehmen.

Eine weitere hieher gehörige Frage ist, bis zu welcher Grösse die negative Schwankung anwachsen kann, wenn man die Reize verstärkt, ob, wie dies Bernstein[1] für den markhaltigen Froschnerven gefunden hat, auch am marklosen Nerven in dem Momente, in welchem die negative Schwankung ihr Maximum erreicht hat, der abgeleitete Strom = 0 ist, respective sich umkehrt. Diese Frage hat Bernstein in der Weise mit dem Rheotom entschieden, dass er den Boussoleschluss so kurz als möglich machte und dann jene Schieberstellung aufsuchte, welche dem Maximum der Schwankung entsprach. Wurde dann die Compensation aufgehoben und zunächst der Bruchtheil des Stromes gemessen, welchen das in Rotation befindliche Rheotom im Boussolekreise bestehen liess, sodann der Schlüssel zum Tetanisiren geöffnet, so ergab sich, dass am Froschnerven in der That die negative Schwankung bei stärkeren Reizen die Grösse des Ruhestromes um ein Vielfaches übertreffen könne.

Bei Wiederholung der Versuche hat dann allerdings L. Hermann[2] zunächst die Schwankung stets beträchtlich kleiner gefunden als den Ruhestrom, und auch Bernstein[3] selbst hatte schon vorher die Richtigkeit seiner eigenen Beobachtungen bezweifelt und Täuschungen durch Elektrotonus vermuthet. Th. W. Engelmann[4] hat gemeint, dass das Resultat

---

[1] J. Bernstein, l. c. S. 194.

[2] L. Hermann, Untersuchungen über die Actionsströme des Nerven. I. Pflüger's Archiv, Bd. XVIII, S. 585.

[3] J. Bernstein, Über den Elektrotonus und die innere Mechanik des Nerven. Pflüger's Archiv. Bd. VIII, S. 53. Anm.

[4] Th. W. Engelmann, Vergleichende Untersuchungen zur Lehre von der Muskel- und Nervenelektricität. Pflüger's Archiv, Bd. XV, S. 142.

Bernstein's möglicherweise durch die von ihm[1] beobachtete Abnahme der elektromotorischen Kraft des künstlichen Querschnittes bedingt sein könnte. Dann müsste aber, wie Hermann[2] bemerkt, in gleichem Masse auch die negative Schwankung abnehmen, »da sich der Querschnitt durch das Verschwinden der Kraft dem Verhalten eines Längsschnittspunktes nähert und die »schwachen Ströme« auch eine entsprechend geringere negative Schwankung zeigen.«

Später hat jedoch Hermann[3] diese Frage doch im Sinne von Bernsteins ursprünglicher Annahme beantwortet, indem er statt vom thermischen Querschnitte, der beim Anlegen dadurch schädigend wirkt, dass die dünnen Nerven von den Dämpfen des heissen Wassers leiden, vom mechanisch (durch Zerquetschung) angelegten Querschnitte ableitete. Bei dieser Art zu experimentiren hat er öfters Fälle beobachtet, in welchen die negative Schwankung auf ihrer Höhe den Ruhestrom bis über das Doppelte übertraf.

Einige Jahre später hat dann H. Head[4] in einer Arbeit, die unter Hering's Leitung mittelst eines von diesem construirten Rheotoms ausgeführt worden war, es aus theoretischen Gründen für unwahrscheinlich erklärt, »dass der Schwankungsstrom den Nervenstrom um ein Vielfaches übertreffen werde, solange die Stärke der reizenden Inductionsströme innerhalb jener, allerdings engen Grenzen bleibt, wo eine directe Reizung der Nerven in der abgeleiteten Strecke (Boussolestrecke) durch unipolare Wirkungen mit voller Sicherheit ausgeschlossen ist.« Seine Versuche boten ihm gleichfalls keinen Anlass, so starke Schwankungsströme anzunehmen, wie dies Bernstein und Hermann thun, wobei er allerdings ausdrücklich bemerkt, dass seine Methode nur gestattete zu berechnen, wie hoch die Curve der negativen Schwankung mindestens sein muss, nicht aber,

---

1 Th. W. Engelmann, l. c. S. 138.

2 L. Hermann, Handbuch der Physiologie, II. Bd., 1. Theil, Leipzig 1879, S. 153. Anm.

3 Derselbe, Untersuchungen über die Actionsströme des Nerven. II. Pflüger's Archiv, Bd. XXIV, S. 254.

4 H. Head, Über die negativen und positiven Schwankungen des Nervenstromes. Pflüger's Archiv XL. S. 207.

wie es das Bernstein'sche Verfahren ermöglicht, wie hoch sie wirklich ist.

Für den marklosen Nerven der Cephalopoden konnten, da ich durchaus ohne Compensation arbeitete, meine Versuche (vergl. unter Anderem die Versuche XXXI und XXXIX, die bei zwei verschiedenen Reizstärken ausgeführt worden sind) zur Entscheidung dieser Frage ohne Weiteres herangezogen werden. Sie ergaben sämmtlich das Resultat, dass auch bei jener Schieberstellung, welche dem Maximum der negativen Schwankung entspricht, diese letztere nur eine mehr weniger beträchtliche Schwächung des Ruhestromes bewirkt, nie aber zur Annullirung desselben, oder gar zur Stromumkehr führt.

## IV. Zusammenfassung der Resultate und Schlussbemerkungen.

Ich will zunächst die Ergebnisse der vorstehenden Untersuchungen noch einmal zusammenstellen.

1. Auch für den Strom des von Längs- und Querschnitt abgeleiteten marklosen Mantelnerven der Cephalopoden ist das von du Bois-Reymond für den markhaltigen Wirbelthiernerven aufgestellte Gesetz des Nervenstromes giltig. Die Messung der elektromotorischen Kraft ergibt einen, im Vergleiche zum markhaltigen Nerven, hohen Betrag für dieselbe; bei wirksamster Ableitung vom Querschnitt und Äquator des frischen Nerven liegt sie zwischen den Grenzen 0·0256 D. und 0·0135 D.

2. Die negative Schwankung, welche im Gefolge tetanisirender Reizung auftritt, besteht nicht in einer, der Zeit nach constant bleibenden Schwächung des Stromes, sondern in einem, jedem Einzelreize sehr rasch folgenden Absinken und Wiederansteigen desselben, wobei das Absinken ein steiles, das Ansteigen ein langsames ist.

3. Zwischen dem Momente der Reizung an einer Stelle des Nerven und dem Beginne der Schwankung an einer, in gewisser Entfernung befindlichen abgeleiteten Strecke, vergeht eine messbare Zeit, welche der Entfernung zwischen Reizstelle und erster ableitender Längsschnittselektrode proportional ist.

Der Abstand zwischen Reizstelle und Querschnitt ist dagegen gleichgiltig. Daraus folgt, dass der Vorgang der negativen Schwankung in der abgeleiteten Strecke genau in dem Momente beginnt, in welchem die Fortpflanzung bis zur Längsschnittselektrode stattgefunden hat. Weiter zeigt sich, dass zwischen dem Momente der Reizung durch Inductionsströme und dem Beginne der Schwankung an der gereizten Stelle kein durch unsere Mittel messbarer Zeitraum vergeht.

4. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der negativen Schwankung wächst mit steigender Temperatur und steigender Reizintensität und hat dieselbe Geschwindigkeit, wie der Erregungsvorgang selbst. Daraus kann gefolgert werden, dass der Vorgang der Erregung und jener, welcher sich in der Erscheinung der negativen Schwankung ausdrückt, ein und derselbe ist, und ferner, dass auch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Erregung bei höherer Temperatur und grösserer Reizintensität eine grössere sein wird.

5. Die Dauer der negativen Schwankung — und dies möchte ich als ein Hauptergebnis meiner Untersuchungen hinstellen — ist eine Function der Reizintensität; sie steigt und sinkt mit der letzteren. Auch die Ermüdung des Nerven scheint die Dauer der negativen Schwankung in der Weise zu beeinflussen, dass dieselbe am relativ unermüdeten Nerven cet. par. eine kürzere ist. Ein Einfluss der Länge der abgeleiteten Strecke auf die Dauer der negativen Schwankung lässt sich dagegen nicht nachweisen.

6. Die Vergrösserung der Gesammtstärke der negativen Schwankung, welche man bei dauernd geschlossenem Nervenstrome unter Einwirkung tetanisirender Reizung bei Steigerung der Reizintensität wahrnimmt, ist dadurch bedingt, dass Grösse und Dauer der Einzelschwankungen gleichzeitig zunehmen.

7. Die negative Schwankung bewirkt auch auf ihrem Maximum nur eine mehr weniger beträchtliche Schwächung des Ruhestromes und führt nicht zur

Annullirung desselben, geschweige denn zur Stromumkehr.

Aus den im Vorstehenden mitgetheilten Untersuchungen ergeben sich also zunächst eine Reihe weitgehender Analogien im Ablaufe der negativen Schwankung einerseits am markhaltigen Froschnerven, anderseits am marklosen motorischen Nerven der Cephalopoden. Vor Allem stellt sich in beiden Fällen die negative Schwankung bei tetanisirender Reizung als ein jeder Reizung sehr rasch folgendes Absinken und Wiederansteigen des Längsquerschnittstromes dar, wobei das Absinken ein steiles, das Ansteigen ein langsames ist. Es fehlt ferner in beiden Nervengattungen ein Latenzstadium der negativen Schwankung, respective es ist ein solches mit den bisher zu Gebote stehenden Hilfsmitteln nicht nachzuweisen. Endlich stimmt die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der negativen Schwankung in beiden Fällen mit der auf anderem Wege ermittelten Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Erregungsvorganges selbst überein, woraus man auf die Identität beider Processe schliessen kann.

Soweit die Analogien. Es ergeben sich aber des Ferneren auch eine Reihe von Unterschieden für beide Fasergattungen, welche besonders die Zeitwerthe für den Ablauf der negativen Schwankung betreffen. Für die Dauer derselben berechnet sich aus meinen Versuchen für die stärkeren Reize ein Mittelwerth von 0·0113″, für die schwächeren ein solcher von 0·0082″. Diese Werthe liegen weit über jenen, welche Bernstein[1] für die Dauer der negativen Schwankung am Froschischiadicus gefunden hat, wo sich dieselbe auf durchschnittlich 0·0007″ berechnet.

Später hat dann Hermann[2] an demselben Objecte einen Werth von 0·0056″ gefunden, und aus den Untersuchungen von Head[3] ergab sich ein Werth von 0·024″, welcher fast das Doppelte meines für die stärkeren Reize gefundenen Werthes beträgt. Hermann hat die aus seinen Versuchen abgeleitete

[1] J. Bernstein, l. c. S. 195.

[2] L. Hermann, Untersuchungen über die Actionsströme des Nerven. I. Pflüger's Archiv, Bd. XVIII, S. 584.

[3] H. Head. l. c. S. 237 ff.

grössere Dauer der negativen Schwankung zunächst darauf zurückgeführt, dass die von ihm angewendete Kälte den zeitlichen Verlauf der Erregung jedes Nervenelementes besonders in die Länge ziehe; doch ergaben weitere Versuche, dass auch bei gewöhnlicher Temperatur die Dauer der Schwankung eine weit grössere ist, als sie Bernstein gefunden hat. Hermann meint desshalb, dass seine sehr empfindliche Boussole und die Anwendung eines Paquets von sechs Nerven den letzten Theil der Schwankung besser erkennen liesse. Der von Head gefundene Werth lässt sich nach den Auseinandersetzungen dieses Forschers durch die Functionsweise des von ihm benützten Rheotoms erklären. Dieser Apparat gestattete, den absteigenden Theil der Curve der negativen Einzelschwankung viel weiter zu verfolgen, weil durch länger dauernde Schliessungen des Boussolekreises die Wirkung des Schwankungs- oder Actionsstromes auf den Magneten vergrössert und durch grössere Reizfrequenzen viel stärker multiplicirt werden konnte, als dies Bernstein und Hermann möglich war.

Seine Versuche bestätigten, dass die Grösse der negativen Schwankung in directer Abhängigkeit von der Grösse des Nervenstroms ist; dagegen ergab sich, dass sie auffallend unabhängig ist von der Ermüdung des Nerven — nach meinen Versuchen am marklosen Nerven, scheint, wie schon bemerkt, eine solche Abhängigkeit zu bestehen — in welcher Beziehung sie sich ganz anders verhält, als die positive Nachschwankung. Endlich zeigte sich, dass die Dauer der negativen Einzelschwankung im hohen Grade von dem jeweiligen Zustande der Frösche beeinflusst wird. An Winterfröschen ergab sich eine relativ lange Dauer der negativen Einzelschwankung trotz relativ kleiner negativer Gesammtschwankung, während die Frühlingsfrösche bei kurzer Dauer der Einzelschwankungen relativ grosse negative Gesammtschwankung zeigten.

Für den marklosen Cephalopodennerven können wir also jedenfalls schliessen, dass die Dauer der negativen Einzelschwankung unter allen Umständen länger sein wird, als am markhaltigen Froschnerven, da ich ja ein dem Bernstein'schen Verfahren principiell gleichwerthiges angewendet habe. Es steht allerdings zu erwarten, dass mit Hilfe eines dem

Hering-Head'schen analogen Verfahrens sich diese Dauer noch beträchtlich länger herausstellen wird.[1] Welche Bedeutung diese Verlängerung der Schwankungsdauer am marklosen Nerven hat, möchte schwer zu sagen sein; vielleicht steht sie in Beziehung zu der langsamen Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Schwankung selbst; doch müssten, ehe ein solcher Zusammenhang statuirt werden könnte, jedenfalls noch genaue Analysen des Verlaufes der Schwankung an den marklosen Nervenfasern anderer Wirbellosen, vor Allem etwa der Crustaceen, vorliegen.

Die Verlängerung der Dauer der Schwankung mit steigender Reizintensität dürfte leicht zu erklären sein; doch erscheint es bei dem heutigen Zustande unserer Kenntnisse von dem eigentlichen Wesen des Erregungsprocesses nicht an der Zeit, sich hier in weitgehende theoretische Deductionen einzulassen. Aus meinen Versuchen ergibt sich weiterhin auch eine Abhängigkeit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der negativen Schwankung von der Reizintensität; für die markhaltigen Nerven liegen diesbezügliche Untersuchungen nicht vor; für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Erregung, ausgedrückt durch die Muskelzuckung, ist diese Abhängigkeit am Vertebratennerven ebenso oft behauptet als bestritten worden, ohne dass bisher eine Einigung hätte erzielt werden können.

Dass die Vergrösserung der Gesammtstärke der negativen Schwankung, welche man bei dauernd geschlossenem Nervenstrome auf tetanisirende Reizung bei Steigerung der Reiz-

[1] Diese längere Dauer der Einzelschwankung erhöht natürlich die Brauchbarkeit des von mir benützten Bernstein'schen Repetitionsverfahrens für die genaue Analyse der Form und des Verlaufes der Schwankungscurve. Wie ja schon öfters bemerkt worden ist, gibt das Rheotom nicht einfach Ordinatenwerthe der gesuchten Curve, sondern die Integralwerthe des in die Boussolezeit hineinfallenden Theiles ihrer Fläche; bei kurzer Dauer der Schwankung wird dieses Verfahren, da die untere Grenze, bis zu welcher man die Boussolezeit herabdrücken kann, bald erreicht ist, nur sehr angenähert den Verlauf der Schwankungscurve zu finden gestatten; in unserem Falle, wo die Dauer der Schwankung 0·0082″ bis 0·0113″ beträgt, während die Boussolezeit zwischen den Grenzen 0·0003″ und 0·0026″ variirt, erfüllt das Rheotom seine Aufgabe einer punktweisen Construction der Schwankungscurve recht vollständig.

intensität wahrnimmt, am marklosen Cephalopodennerven darauf zurückzuführen ist, dass Grösse und Dauer der negativen Schwankung gleichzeitig zunehmen, ist eine Consequenz der von mir gefundenen Abhängigkeit der Dauer der negativen Schwankung von der Reizintensität, eine Abhängigkeit, welche beim markhaltigen Nerven bisher nicht beobachtet worden ist.

Eine Abweichung gegenüber dem markhalten Wirbelthiernerven zeigt sich endlich darin, dass in unserem Falle die Schwankung nur eine mehr weniger beträchtliche Schwächung des Ruhestromes, nie Annullirung desselben, oder gar Umkehr bewirkt. Allerdings hat Head auf Grund theoretischer Überlegungen gefolgert, dass es sich beim Froschnerven ebenso verhält.

Am Schlusse dieser Arbeit erfülle ich die angenehme Pflicht, einem hohen k. k. Ministerium für Cultus und Unterricht für die Überlassung eines Arbeitsplatzes an der zoologischen Station zu Neapel, einer hohen kaiserl. Akademie der Wissenschaften für die mir zur Vollendung der vorstehenden Arbeit gewährte Subvention meinen ehrerbietigsten Dank abzustatten.

Des Ferneren danke ich den Herren Beamten der Station für ihr liebenswürdiges Entgegenkommen, vor Allem dem Vorsteher der physiologischen Abtheilung, Herrn Prof. K. Schoenlein, welcher mir alle Behelfe der modernen elektrophysiologischen Methodik zur Verfügung stellte, und dem Herrn Conservator, Cav. S. Lo Bianco, durch dessen nimmermüde Fürsorge ich während meines ganzen Aufenthaltes in reichstem Masse mit Material versehen wurde.

---

**Versuchsreihe I.**

Versuch II. 17/III. 94. *Octopus vulgaris.* $RA = 0$.

$$Sch_1 = 0 \cdot 2040$$
$$Sch_2 = 0 \cdot 2005$$
$$\overline{Sch_1 - Sch_2 = 0 \cdot 0035}$$

$$UF = 25$$
$$U = 11\cdot8$$

$$U_r = \frac{60}{UF.U} = 0\cdot2034''$$

$$\tau = U_r(Sch_1 - Sch_2) = 0\cdot0007''$$

| *Sch* | *A* | *Z* |
|---|---|---|
| 0·2005 | 0 | |
| 0·2300 | 0 | |
| 0·2800 | —minim. | 0·0162″ |
| 0·2950 | —1·0 | 0·0192 |
| 0·3000 | —2·0 | 0·0202 |
| 0·3100 | —4·0 | 0·0223 |
| 0·3200 | —3·0 | 0·0243 |
| 0·3300 | —2·5 | 0·0263 |
| 0·3400 | —2·0 | 0·0282 |
| 0·3500 | —minim. | 0·0304 |
| 0·3550 | 0 | 0·0314 |
| | Polwechsel | |
| 0·2950 | —0·5 | |
| 0·3100 | —3·0 | |

*lq* (Längsquerschnittdistanz) . . . . . . . . . . . . . . . . . = 7 *mm*
*pl* (Entfernung der gereizten Stelle vom abgeleiteten Längsschnitte des Nerven) . . . . . . . . = 12 *mm*
*g* (Fortpflanzungsgeschwindigkeit der negativen Schwankung) . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . = 741 *mm*
$\vartheta$ (Dauer der negativen Schwankung) . . . . . . . . . . = 0·014″

Versuch IV. 18/III. 94. *Eledone moschata* DN. $RA = 2$ *cm*.

$$Sch_1 = 0\cdot2025$$
$$Sch_2 = 0\cdot1900$$
$$Sch_1 - Sch_2 = 0\cdot0125$$

$$UF = 25$$
$$U = 11\cdot8$$

$$U_r = \frac{60}{UF.U} = 0 \cdot 2034'$$

$$\tau = U_r(Sch_1 - Sch_2) = 0 \cdot 0025''$$

| *Sch* | *A* | *Z* |
|---|---|---|
| 0·1900 | 0 | |
| 0·2300 | 0 | |
| 0·2600 | 0 | |
| 0·2700 | 0 | |
| 0·2900 | 0 | |
| 0·3000 | 0 | |
| 0·3100 | 0 | |
| 0·3200 | —2·0 | 0·0264″ |
| 0·3150 | 0 | |
| 0·3175 | 0 | |
| 0·3300 | —1·5 | 0·0285 |
| 0·3350 | —1·5 | 0·0295 |
| 0·3400 | —1·0 | 0·0305 |
| 0·3500 | —0·5 | 0·0325 |
| 0·3600 | —0·5 | 0·0346 |
| 0·3700 | 0 | 0·0366 |
| | Polwechsel | |
| 0·3300 | —1·5 | |
| 0·3350 | —1·5 | |
| 0·3400 | —1·0 | |
| 0·3500 | —0·5 | |
| 0·3600 | —0·5 | |

$lq = 5\ mm$
$pl = 20\ mm$
$g = 757\ mm$
$\vartheta = 0 \cdot 0076''$

Versuch VII. *Eledone moschata* DN. $RA = 2\ cm$.

$$Sch_1 = 0 \cdot 2000$$
$$Sch_2 = 0 \cdot 1920$$
$$Sch_1 - Sch_2 = 0 \cdot 0080$$

$$UF = 25$$
$$U = 11 \cdot 8$$

$$U_r = \frac{60}{UF.U} = 0 \cdot 2034''$$

$$\tau = U_r(Sch_1 - Sch_2) = 0 \cdot 0016''.$$

| Sch | A | Z |
|---|---|---|
| 0·1920 | 0 | |
| 0·2900 | 0 | |
| 0·3000 | 0 | |
| 0·3100 | —0·5 | 0·0240″ |
| 0·3200 | —0·5 | 0·0260 |
| 0·3300 | —1·0 | 0·0280 |
| 0·3400 | —1·0 | 0·0301 |
| 0·3500 | —1·5 | 0·0321 |
| 0·3600 | —0·5 | 0·0341 |
| 0·3700 | 0 | 0·0362 |

$lq =$ 4 *mm*
$pl =$ 13 *mm*
$g =$ 542 *mm*
$\vartheta =$ 0·0105″

Versuch XII. 21/III. 94. *Eledone moschata* DN. $RA = 2$ *cm*

$$Sch_1 = 0 \cdot 1915$$
$$Sch_2 = 0 \cdot 1900$$
$$Sch_1 - Sch_2 = 0 \cdot 0015$$

$$UF = 25$$
$$U = 11 \cdot 8$$

$$U_r = \frac{60}{UF.U} = 0 \cdot 2034''$$

$$\tau = U_r(Sch_1 - Sch_2) = 0 \cdot 0003''.$$

| *Sch* | *A* | *Z* |
|---|---|---|
| 0·1900 | 0 | |
| 0·2500 | 0 | |
| 0·2900 | 0 | |
| 0·3000 | —0·5 | 0·0224″ |
| 0·3050 | —1·0 | 0·0234 |
| 0·3100 | —1·5 | 0·0244 |
| 0·3150 | —0·5 | 0·0254 |
| 0·3200 | —0·5 | 0·0264 |
| 0·3300 | —minim. | 0·0285 |
| 0·3400 | —minim. | 0·0305 |
| 0·3450 | 0 | 0·0315 |
| 0·3500 | 0 | |
| 0·4000 | 0 | |

Polwechsel

| | |
|---|---|
| 0·3000 | —0·5 |
| 0·3050 | —1·0 |
| 0·3100 | —1·5 |
| 0·3150 | —0·5 |
| 0·3200 | —0·5 |
| 0·3300 | —minim. |
| 0·3400 | —minim. |
| 0·3450 | 0 |

$lq = 4\ mm$
$pl = 18\ mm$
$g = 803\ mm$
$\vartheta = 0{\cdot}0088''$

Versuch XIV. 9/IV. 94. *Eledone moschata* DN. $RA = 2\ cm.$

$Sch_1 = 0{\cdot}1905$
$Sch_2 = 0{\cdot}1835$

$Sch_1 - Sch_2 = 0{\cdot}0070$

$UF = 25$
$U = 11{\cdot}8$

$$U_r = \frac{60}{UF.U} = 0 \cdot 2034''$$

$$\tau = U_r(Sch_1 - Sch_2) = 0 \cdot 0014''.$$

| *Sch* | *A* | *Z* |
|---|---|---|
| 0·1835 | 0 | |
| 0·3100 | 0 | |
| 0·3150 | 0 | |
| 0·3200 | —0·5 | 0·0278″ |
| 0·3250 | —1·0 | 0·0288 |
| 0·3300 | —2·0 | 0·0298 |
| 0·3400 | —1·5 | 0·0318 |
| 0·3500 | —1·0 | 0·0339 |
| 0·3600 | —0·5 | 0·0359 |
| 0·3700 | 0 | 0·0379 |
| | Polwechsel | |
| 0·3200 | —0·5 | |
| 0·3250 | —1·0 | |
| 0·3300 | —2·0 | |
| 0·3400 | —1·5 | |
| 0·3500 | —1·0 | |
| 0·3600 | —0·5 | |
| 0·3700 | 0 | |

$$lq = 4\ mm$$
$$pl = 15\ mm$$
$$g = 539\ mm$$
$$\vartheta = 0 \cdot 0087''$$

Versuch XV. *Eledone moschata* DN. $RA = 0$.

$$Sch_1 = 0 \cdot 1905$$
$$Sch_2 = 0 \cdot 1835$$
$$Sch_1 - Sch_2 = 0 \cdot 0070$$

$$UF = 25$$
$$U = 11 \cdot 8$$

$$U_r = \frac{60}{UF.U} = 0 \cdot 2034''$$

$$\tau = U_r(Sch_1 - Sch_2) = 0 \cdot 0014''$$

| *Sch* | *A* | *Z* |
|---|---|---|
| 0·2800 | 0 | |
| 0·3000 | 0 | |
| 0·3100 | —0·5 | 0·0257″ |
| 0·3200 | —2·0 | 0·0278 |
| 0·3300 | —3·0 | 0·0298 |
| 0·3400 | —1·0 | 0·0318 |
| 0·3500 | —1·0 | 0·0339 |
| 0·3600 | —0·5 | 0·0359 |
| 0·3700 | —0·5 | 0·0379 |
| 0·3900 | —0·5 | 0·0420 |
| 0·4000 | —0·5 | 0·0440 |
| 0·4050 | 0 | 0·0450 |

Polwechsel

| | |
|---|---|
| 0·3200 | —1·5 |
| 0·3300 | —2·5 |
| 0·3400 | —1·0 |
| 0·3500 | —1·0 |
| 0·3600 | —0·5 |

$lq = 6$ *mm*
$pl = 16$ *mm*
$g = 623$ *mm*
$\vartheta = 0 \cdot 0179''$

Versuch XX. 14./IV. 94. *Scaeurgus tetracirrus.* $RA = 0$.

$$Sch_1 = 0 \cdot 1965$$
$$Sch_2 = 0 \cdot 1850$$
$$Sch_1 - Sch_2 = 0 \cdot 0115$$

$$UF = 24$$
$$U = 11 \cdot 8$$

$$U_r = \frac{60}{UF.U} = 0\cdot2118''$$

$$\tau = U_r(Sch_1 - Sch_2) = 0\cdot0024''$$

| *Sch* | *A* | *Z* |
|---|---|---|
| 0·2000 | 0 | |
| 0·2100 | 0 | |
| 0·2200 | 0 | |
| 0·2300 | 0 | |
| 0·2400 | 0 | |
| 0·2500 | 0 | |
| 0·2600 | 0 | |
| 0·2650 | —minim. | 0·0169″ |
| 0·2700 | —0·5 | 0·0180 |
| 0·2800 | —1·5 | 0·0201 |
| 0·2900 | —2·5 | 0·0222 |
| 0·3000 | —3·5 | 0·0243 |
| 0·3100 | —2·5 | 0·0265 |
| 0·3200 | —2·0 | 0·0286 |
| 0·3300 | —1·5 | 0·0307 |
| 0·3400 | —1·5 | 0·0328 |
| 0·3500 | —1·0 | 0·0349 |
| 0·3600 | 0 | 0·0370 |
| 0·3650 | 0 | |

Polwechsel

| | |
|---|---|
| 0·2700 | —0·5 |
| 0·2800 | —1·5 |
| 0·2900 | —2·5 |
| 0·3000 | —3·5 |
| 0·3100 | —2·5 |
| 0·3200 | —2·0 |
| 0·3300 | —1·5 |
| 0·3400 | —1·5 |
| 0·3500 | —1·0 |
| 0·3600 | 0 |
| 0·3650 | 0 |

$lq = 8\ mm$
$pl = 18\ mm$
$g = 1065\ mm$
$\vartheta = 0 \cdot 0177''$

Versuch XXII. 14./IV. 94. *Scaeurgus tetracirrus*. $RA = 2\ cm$.

$$Sch_1 = 0 \cdot 1965$$
$$Sch_2 = 0 \cdot 1850$$
$$Sch_1 - Sch_2 = 0 \cdot 0115$$

$$UF = 24$$
$$U = 11 \cdot 8$$

$$U_r = \frac{60}{UF.U} = 0 \cdot 2118''$$

$$\tau = U_r(Sch_1 - Sch_2) = 0 \cdot 0024''$$

| *Sch* | *A* | *Z* |
|---|---|---|
| 0·1900 | 0 | |
| 0·2000 | —3·0 | 0·0032″ |
| 0·2100 | —4·0 | 0·0053 |
| 0·2200 | —5·0 | 0·0074 |
| 0·2300 | —3·0 | 0·0095 |
| 0·2350 | —1·0 | 0·0106 |
| 0·2400 | 0 | 0·0116 |
| 0·2500 | 0 | |
| 0·3000 | 0 | |
| | Polwechsel | |
| 0·2000 | —3·0 | |
| 0·2100 | —4·0 | |
| 0·2200 | —5·0 | |
| 0·2300 | —2·5 | |
| 0·2350 | —1·0 | |

$lq = 5\ mm$
$pl = 6\ mm$
$g = 1875\ mm$
$\vartheta = 0 \cdot 0060''$

Versuch XXIII. 16./IV. 94. *Octopus vulgaris.* $RA = 2\,cm.$

$$Sch_1 = 0 \cdot 2475$$
$$Sch_2 = 0 \cdot 2375$$
$$Sch_1 - Sch_2 = 0 \cdot 0100$$

$$UF = 24$$
$$U = 11 \cdot 8$$

$$U_r = \frac{60}{UF.U} = 0 \cdot 2118''$$

$$\tau = U_r(Sch_1 - Sch_2) = 0 \cdot 0021''$$

| *Sch* | *A* | *Z* |
|---|---|---|
| 0·2000 | 0 | |
| 0·2100 | 0 | |
| 0·2200 | 0 | |
| 0·2300 | 0 | |
| 0·2400 | 0 | |
| 0·2500 | —1·0 | 0·0026″ |
| 0·2550 | —1·5 | 0·0037 |
| 0·2600 | —2·0 | 0·0048 |
| 0·2700 | —1·0 | 0·0069 |
| 0·2800 | —0·5 | 0·0090 |
| 0·2900 | —minim. | 0·0111 |
| 0·3000 | 0 | 0·0132 |
| 0·3500 | 0 | |

$$lq = 7\,mm$$
$$pl = 6\,mm$$
$$g = 2308\,mm$$
$$\vartheta = 0 \cdot 0085''$$

Versuch XXIV. 16./IV. 94. *Octopus vulgaris.* $RA = 0.$

$$Sch_1 = 0 \cdot 2475$$
$$Sch_2 = 0 \cdot 2375$$
$$Sch_1 - Sch_2 = 0 \cdot 0100$$

$$UF = 24$$
$$U = 11 \cdot 8$$

$$U_r = \frac{60}{UF.U} = 0 \cdot 2118''$$

$$\tau = U_r(Sch_1 - Sch_2) = 0 \cdot 0021''$$

| *Sch* | *A* | *Z* |
|---|---|---|
| 0·2300 | 0 | |
| 0·2400 | 0 | |
| 0·2500 | 0 | |
| 0·2550 | 0 | |
| 0·2600 | —1·5 | 0·0048″ |
| 0·2700 | —1·0 | 0·0069 |
| 0·2800 | —1·0 | 0·0090 |
| 0·2900 | —0·5 | 0·0111 |
| 0·3000 | —0·5 | 0·0132 |
| 0·3100 | —0·5 | 0·0154 |
| 0·3200 | —minim. | 0·0175 |
| 0·3300 | 0 | 0·0196 |

$$lq = 11\,mm$$
$$pl = 10\,mm$$
$$g = 2083\,mm$$
$$\vartheta = 0 \cdot 0127''$$

Versuch XXVI. 16./IV. 94. *Eledone moschata.* $RA = 0$.

$$Sch_1 = 0 \cdot 2475$$
$$Sch_2 = 0 \cdot 2375$$
$$Sch_1 - Sch_2 = 0 \cdot 0100$$

$$UF = 24$$
$$U = 11 \cdot 8$$

$$U_r = \frac{60}{UF.U} = 0 \cdot 2118''$$

$$\tau = U_r(Sch_1 - Sch_2) = 0 \cdot 0021''$$

S. Fuchs.

| *Sch* | *A* | *Z* |
|---|---|---|
| 0·2300 | 0 | |
| 0·2400 | 0 | |
| 0·2500 | 0 | |
| 0·2600 | —3·0 | 0·0048″ |
| 0·2550 | —4·0 | 0·0037 |
| 0·2700 | —2·0 | 0·0069 |
| 0·2800 | —1·5 | 0·0090 |
| 0·2900 | —1·0 | 0·0111 |
| 0·3000 | —0·5 | 0·0132 |
| 0·3100 | 0 | 0·0153 |
| | Polwechsel | |
| 0·2500 | 0 | |
| 0·2600 | —3·0 | |
| 0·2550 | —4·0 | |
| 0·2700 | —2·0 | |
| 0·2800 | —1·5 | |
| 0·2900 | —1·0 | |
| 0·3000 | —minim. | |
| 0·3100 | 0 | |

$$lq = 12\,mm$$
$$pl = 8\,mm$$
$$g = 2162\,mm$$
$$\vartheta = 0{\cdot}0095''$$

Versuch XXIX. *Eledone moschata.* $RA = 2\,cm.$

$$Sch_1 = 0{\cdot}2475$$
$$Sch_2 = 0{\cdot}2375$$
$$Sch_1 - Sch_2 = 0{\cdot}0100$$

$$UF = 25$$
$$U = 11{\cdot}7$$

$$U_r = \frac{60}{UF.U} = 0{\cdot}2051''$$

$$\tau = U_r(Sch_1 - Sch_2) = 0{\cdot}0020''$$

| *Sch* | *A* | *Z* |
|---|---|---|
| 0·2300 | 0 | |
| 0·2400 | 0 | |
| 0·2500 | 0 | |
| 0·2600 | —2·0 | 0·0046″ |
| 0·2700 | —3·0 | 0·0067 |
| 0·2800 | —2·0 | 0·0087 |
| 0·2900 | —1·0 | 0·0108 |
| 0·3000 | —0·5 | 0·0128 |
| 0·3050 | —minim. | 0·0138 |
| 0·3100 | 0 | 0·0149 |
| 0·3200 | 0 | |

Polwechsel

| | |
|---|---|
| 0·2500 | 0 |
| 0·2700 | —3·0 |
| 0·2800 | —2·0 |
| 0·2900 | —1·0 |
| 0·3000 | —0·5 |
| 0·3050 | —0·5 |
| 0·3100 | 0 |

$$lq = 10\,mm$$
$$pl = 11\,mm$$
$$g = 2391\,mm$$
$$\vartheta = 0\cdot 0083''$$

Versuch XXXVII. 20./IV. 94. *Eledone moschata.* $RA = 2\,cm$.

$$Sch_1 = 0\cdot 2475$$
$$Sch_2 = 0\cdot 2375$$
$$Sch_1 - Sch_2 = 0\cdot 0100$$
$$UF = 25$$
$$U = 11\cdot 7$$
$$U_r = \frac{60}{UF.U} = 0\cdot 2051''$$
$$\tau = U_r(Sch_1 - Sch_2) = 0\cdot 0020''$$

| *Sch* | *A* | *Z* |
|---|---|---|
| 0·2300 | 0 | |
| 0·2400 | 0 | |
| 0·2500 | 0 | |
| 0·2600 | 0 | |
| 0·2700 | 0 | |
| 0·2800 | —3·0 | 0·0087″ |
| 0·2900 | —2·0 | 0·0108 |
| 0·3000 | —1·5 | 0·0128 |
| [illegible] | —0·5 | 0·0149 |
| [illegible] | —minim. | 0·0169 |
| 0·3300 | 0 | 0·0189 |
| | Polwechsel | |
| 0·2700 | 0 | |
| 0·2800 | —3·0 | |
| 0·2900 | —2·0 | |
| 0·3000 | —1·5 | |
| 0·3100 | —0·5 | |
| 0·3300 | 0 | |

$$lq = 4\,mm$$
$$pl = 7\,mm$$
$$g = 805\,mm$$
$$\vartheta = 0\cdot0082''$$

---

**Versuchsreihe II.**

Unter e. findet die Reizung an der entfernteren, unter die Reizung an der näheren Stelle statt.

Versuch XVIII. 11/IV. 94. *Octopus vulgaris.* $RA = 2\,cm.$

$$Sch_1 = 0\cdot1985$$
$$Sch_2 = 0\cdot1860$$
$$Sch_1 - Sch_2 = 0\cdot0125$$
$$UF = 24$$
$$U = 11\cdot8$$

$$U_r = \frac{60}{UF.U} = 0\cdot2118''.$$

$$\tau = U_r(Sch_1 - Sch_2) = 0\cdot0026''.$$

e. $pl = 30\ mm.$

| *Sch* | *A* | *Z* |
|---|---|---|
| 0·1800 | 0 | |
| 0·1900 | 0 | |
| 0·2000 | 0 | |
| 0·2100 | 0 | |
| 0·2200 | 0 | |
| 0·2300 | 0 | |
| 0·2400 | 0 | |
| 0·2450 | —minim. | 0·0125″ |
| 0·2500 | —1·0 | 0·0136 |
| | Polwechsel | |
| 0·2500 | —1·0 | |
| | n. $p'l = 12\ mm$ | |
| 0·1800 | 0 | |
| 0·1900 | 0 | |
| 0·2000 | 0 | |
| 0·2100 | —0·5 | 0·0051 |
| 0·2200 | —1·0 | 0·0072 |
| 0·2300 | —1·5 | 0·0093 |
| 0·2400 | —2·5 | 0·0114 |
| 0·2500 | —1·0 | 0·0136 |
| 0·3000 | 0 | |
| | Polwechsel | |
| 0·2100 | —minim. | |
| 0·2200 | —1·0 | |
| 0·2300 | —1·5 | |
| 0·2400 | —2·5 | |
| 0·2500 | —1·0 | |

Versuch wegen Unruhe der Scale abgebrochen.

$$lq = 10\,mm$$
$$\text{e. } g = 2400\,mm$$
$$\text{n. } g = 2353\,mm$$

*d* (Zeit, welche der Differenz der Schieberstellungen ent-spricht, bei welchen einmal bei entfernterer, ein anderesmal bei näherer Reizung der Beginn der negativen Schwankung zur Beobachtung kommt) = 0·0074″,

$$pp' = 18\,mm,$$

hieraus

$$g = 2432\,mm.$$

Versuch XXVII. 18/IV. 94. *Octopus vulgaris.* $RA = 0$.

$$Sch_1 = 0\cdot2475$$
$$Sch_2 = 0\cdot2375$$
$$Sch_1 - Sch_2 = 0\cdot0100$$
$$UF = 25$$
$$U = 11\cdot7$$
$$U_r = \frac{60}{UF.U} = 0\cdot2051''$$
$$\tau = U_r(Sch_1 - Sch_2) = 0\cdot0020''.$$
$$\text{e. } pl = 25\,mm$$

| *Sch* | *A* | *Z* |
|---|---|---|
| 0·2300 | 0 | |
| 0·2400 | 0 | |
| 0·2500 | 0 | |
| 0·2600 | 0 | |
| 0·2650 | 0 | |
| 0·2700 | —1·0 | 0·0067″ |
| 0·2800 | —3·0 | 0·0087 |
| 0·2900 | —1·5 | 0·0108 |
| 0·3000 | —1·0 | 0·0128 |
| 0·3100 | —1·0 | 0·0149 |
| 0·3200 | —1·0 | 0·0169 |

| *Sch* | *A* | *Z* |
|---|---|---|
| 0·3300 | —0·5 | 0·0190 |
| 0·3400 | —minim. | 0·0210 |
| 0·3500 | 0 | 0·0231 |
| | n. $p'l = 10$ *mm.* | |
| 0·2300 | 0 | |
| 0·2400 | 0 | |
| 0·2500 | —3·0 | 0·0026 |
| 0·2600 | —4·0 | 0·0046 |
| 0·2700 | —3·0 | 0·0067 |
| 0·2800 | —2·5 | 0·0087 |
| 0·2900 | —2·0 | 0·0108 |
| 0·3000 | —1·0 | 0·0128 |
| 0·3100 | 0 | 0·0149 |
| | Polwechsel | |
| 0·2600 | —3·5 | |
| 0·2700 | —3·0 | |
| 0·2800 | —2·5 | |
| 0·2900 | —1·5 | |
| 0·3000 | —1·0 | |
| 0·3100 | 0 | |

$lq = 15$ *mm*

e. $g = 3731$ *mm*

$\vartheta = 0{\cdot}0144''$

n. $g = 3846$ *mm*

$\vartheta = 0{\cdot}0103''$

$\left.\begin{array}{l} d = 0{\cdot}0041'' \\ pp' = 15\ mm \end{array}\right\}\ g = 3658\ mm$

Versuch XXXIV. 19/IV. 94. *Octopus vulgaris.* $RA = 2$ *cm.*

$Sch_1 = 0{\cdot}2475$

$Sch_2 = 0{\cdot}2375$

$Sch_1 - Sch_2 = 0{\cdot}0100$

$UF = 25$

$T = 11{\cdot}7$

$$U_r = \frac{60}{UF.U} = 0\cdot2051''$$

$$\tau = U_r(Sch_1 - Sch_2) = 0\cdot0020''$$

e. $pl = 28\ mm.$

| *Sch* | *A* | *Z* |
|---|---|---|
| 0·2300 | 0 | |
| 0·2400 | 0 | |
| 0·2500 | 0 | |
| 0·2600 | 0 | |
| 0·2700 | 0 | |
| 0·2900 | 0 | |
| 0·3000 | —0·5 | 0·0128″ |
| 0·3100 | —1·0 | 0·0149 |
| | Polwechsel | |
| 0·3000 | —0·5 | |
| 0·3100 | —1·0 | |

n. $p'l = 12\ mm$

| | | |
|---|---|---|
| 0·2300 | 0 | |
| 0·2400 | 0 | |
| 0·2500 | 0 | |
| 0·2600 | —0·5 | 0·0046 |
| 0·2700 | —1·5 | 0·0067 |
| | Polwechsel | |
| 0·2600 | —0·5 | |
| 0·2700 | —1·5 | |

$lq = 16\ mm$

e. $g = 2187\ mm$

n. $g = 2609\ mm$

$$\left.\begin{array}{r} d = 0\cdot0082'' \\ pp' = 16\ mm \end{array}\right\} g = 1951\ mm$$

## Versuchsreihe III.

Versuch X. 21/III. 94. *Eledone moschata*. DN. $RA = 2\ cm$.

$$Sch_1 = 0\cdot1915$$
$$Sch_2 = 0\cdot1900$$
$$Sch_1 - Sch_2 = 0\cdot0015$$
$$UF = 25$$
$$U = 11\cdot8$$
$$U_r = \frac{60}{UF.U} = 0\cdot2033''$$
$$\tau = U_r(Sch_1 - Sch_2) = 0\cdot0003''$$

| *Sch* | *A* | *Z* |
|---|---|---|
| 0·4800 | 0 | |
| 0·4500 | 0 | |
| 0·4300 | 0 | |
| 0·3800 | 0 | |
| 0·3700 | 0 | |
| 0·3500 | 0 | |
| 0·3400 | 0 | |
| 0·3300 | 0 | |
| 0·3200 | 0 | |
| 0·3100 | 0 | |
| 0·3000 | 0 | 0·0223″ |
| 0·2900 | —0·5 | 0·0203 |
| 0·2850 | —1·5 | 0·0193 |
| 0·2800 | —1·5 | 0·0183 |
| 0·2700 | —2·5 | 0·0163 |
| 0·2650 | —0·5 | 0·0152 |
| 0·2600 | —minim. | 0·0142 |
| 0·2500 | 0 | |
| 0·2400 | 0 | |
| | Polwechsel | |
| 0·2700 | —2·5 | |
| 0·2600 | —minim. | |

$lq = 5\,mm$
$pl = 8\,mm$
$g = 563\,mm$
$\vartheta = 0\cdot0078''$
$\vartheta$ (II. Meth.) $= 0\cdot0096''$

Versuch XXX. 18/IV. 94. *Eledone moschata*. $RA = 0$.

$Sch_1 = 0\cdot2475$
$Sch_2 = 0\cdot2375$
$Sch_1 - Sch_2 = 0\cdot0100$

$UF = 25$
$U = 11\cdot7$

$$U_r = \frac{60}{UF.U} = 0\cdot2051''$$

$$\tau = U_r(Sch_1 - Sch_2) = 0\cdot0020''$$

| *Sch* | *A* | *Z* |
|---|---|---|
| 0·3500 | 0 | |
| 0·3400 | 0 | |
| 0·3300 | 0 | |
| 0·3200 | 0 | 0·0169″ |
| 0·3100 | —minim. | 0·0149 |
| 0·3000 | —0·5 | 0·0128 |
| 0·2900 | —1·5 | 0·0108 |
| 0·2800 | —4·0 | 0·0087 |
| 0·2700 | —5·0 | 0·0067 |
| 0·2600 | —2·0 | 0·0046 |
| 0·2550 | —2·0 | 0·0036 |
| 0·2500 | 0 | |
| 0·2400 | 0 | |
| 0·2300 | 0 | |
| | Polwechsel | |
| 0·3000 | —0·5 | |
| 0·2900 | —1·0 | |
| 0·2800 | —3·5 | |

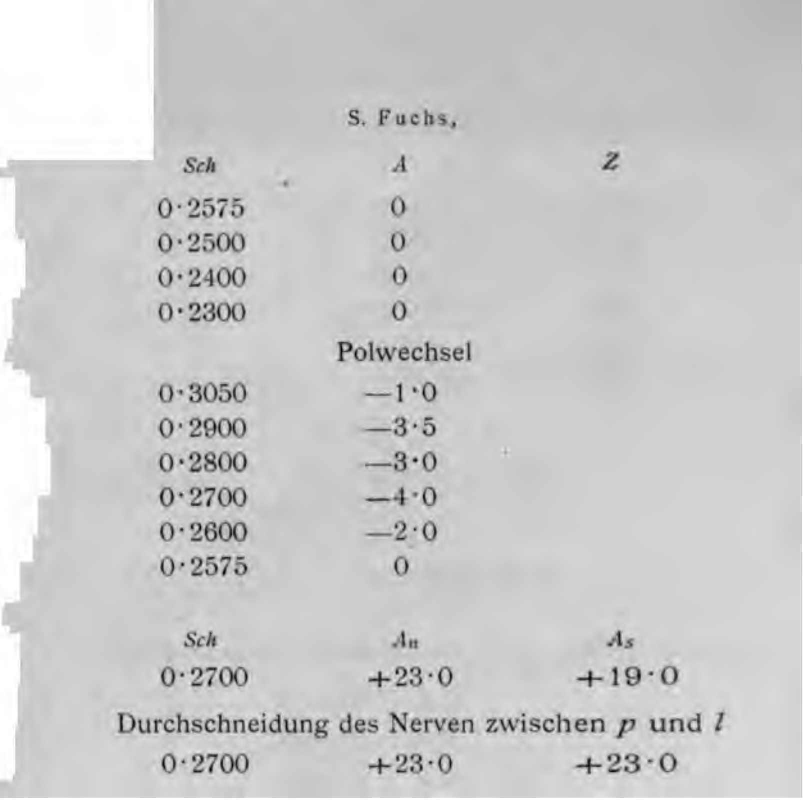
| *Sch* | *A* | *Z* |
|---|---|---|
| 0·2700 | —5·0 | |
| 0·2600 | —2·0 | |
| 0·2550 | —1·5 | |
| 0·2500 | 0 | |
| 0·2400 | 0 | |
| 0·2300 | 0 | |

$$lq = 8\ mm$$
$$pl = 8\ mm$$
$$g = 2222\ mm$$
$$\vartheta = 0{\cdot}0113''$$
$$\vartheta\ (\text{II. Meth.}) = 0{\cdot}0107''$$

Versuch XXXI. 19/IV. 94. *Eledone moschata*. $RA = 0$.

$$Sch_1 = 0{\cdot}2475$$
$$Sch_2 = 0{\cdot}2375$$
$$Sch_1 - Sch_2 = 0{\cdot}0100$$
$$UF = 25$$
$$U = 11{\cdot}7$$
$$U_r = \frac{60}{UF.U} = 0{\cdot}2051''$$
$$\tau = U_r\,(Sch_1 - Sch_2) = 0{\cdot}0020''$$

| *Sch* | *A* | *Z* |
|---|---|---|
| 0·3500 | 0 | |
| 0·3400 | 0 | |
| 0·3300 | 0 | |
| 0·3200 | 0 | |
| 0·3100 | 0 | 0·0149″ |
| 0·3000 | —2·0 | 0·0128 |
| 0·3050 | —1·0 | 0·0138 |
| 0·2900 | —2·5 | 0·0108 |
| 0·2800 | —3·0 | 0·0087 |
| 0·2700 | —4·0 | 0·0067 |
| 0·2600 | —2·0 | 0·0046 |
| 0·2550 | 0 | |




| *Sch* | *A* | *Z* |
|---|---|---|
| 0·2575 | 0 | |
| 0·2500 | 0 | |
| 0·2400 | 0 | |
| 0·2300 | 0 | |
| | Polwechsel | |
| 0·3050 | —1·0 | |
| 0·2900 | —3·5 | |
| 0·2800 | —3·0 | |
| 0·2700 | —4·0 | |
| 0·2600 | —2·0 | |
| 0·2575 | 0 | |

| *Sch* | $A_n$ | $A_s$ |
|---|---|---|
| 0·2700 | +23·0 | +19·0 |
| Durchschneidung des Nerven zwischen *p* und *l* | | |
| 0·2700 | +23·0 | +23·0 |

$$lq = 11\,mm$$
$$pl = 10\,mm$$
$$g = 2174\,mm$$
$$\vartheta = 0\cdot0083''$$
$$\vartheta \text{ (II. Meth.)} = 0\cdot0075''$$

Versuch XXXIX. 4/V. 94. *Eledone moschata*. $RA = 2$ *cm.*

$$Sch_1 = 0\cdot2475$$
$$Sch_2 = 0\cdot2350$$
$$Sch_1 - Sch_2 = 0\cdot0125$$

$$UF = 25$$
$$U = 11\cdot7$$

$$U_r = \frac{60}{UF.U} = 0\cdot2051''$$

$$\tau = U_r(Sch_1 - Sch_2) = 0\cdot0026''$$

| *Sch* | *A* | *Z* |
|---|---|---|
| 0·3500 | 0 | |
| 0·3100 | 0 | 0·0154″ |
| 0·3000 | —0·5 | 0·0133 |
| 0·3050 | —0·5 | 0·0143 |
| 0 2900 | —1·0 | 0·0113 |
| 0·2800 | —2·0 | 0·0092 |
| 0·2700 | —2·5 | 0·0072 |
| 0·2600 | —0·5 | 0·0051 |
| 0·2650 | —3·0 | 0·0062 |
| 0·2550 | 0 | |
| 0·2500 | 0 | |
| | Polwechsel | |
| 0·3000 | —0·5 | |
| 0·3050 | —0·5 | |
| 0·2900 | —1·0 | |
| 0·2800 | —2·0 | |
| 0·2700 | —2·5 | |
| 0·2600 | —0·5 | |
| 0·2650 | —3·0 | |

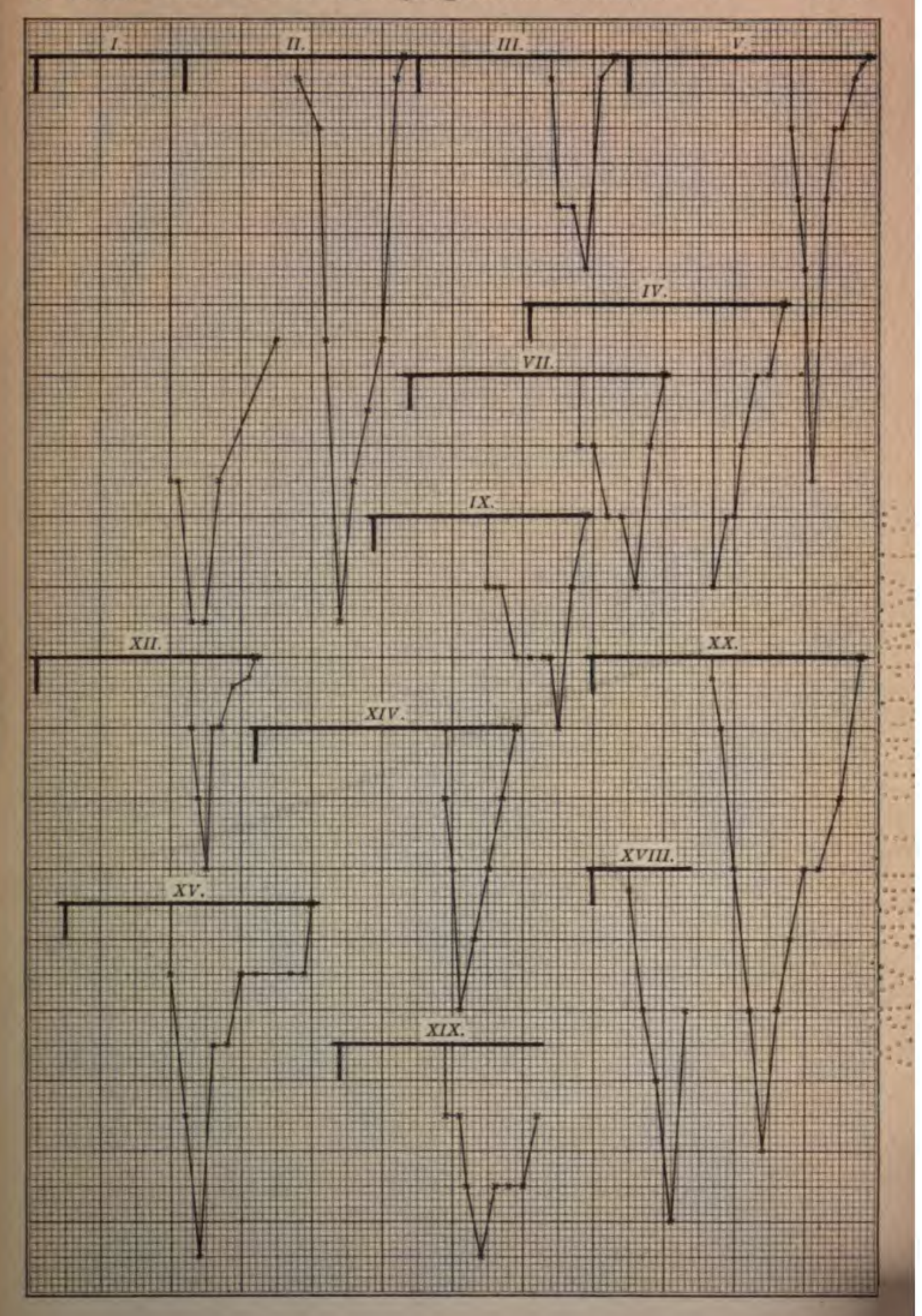
| *Sch* | $A_n$ | $A_s$ |
|---|---|---|
| 0·2650 | +12·0 | +9·0 |
| Durchschneidung des Nerven zwischen $p$ und $l$ | | |
| 0·2650 | +12·0 | +12·0 |

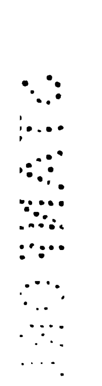
$$lq = 8\,mm$$
$$pl = 12\,mm$$
$$g = 2353\,mm$$
$$\vartheta = 0{\cdot}0077''$$
$$\vartheta\ (\text{II. Meth.}) = 0{\cdot}0070''$$

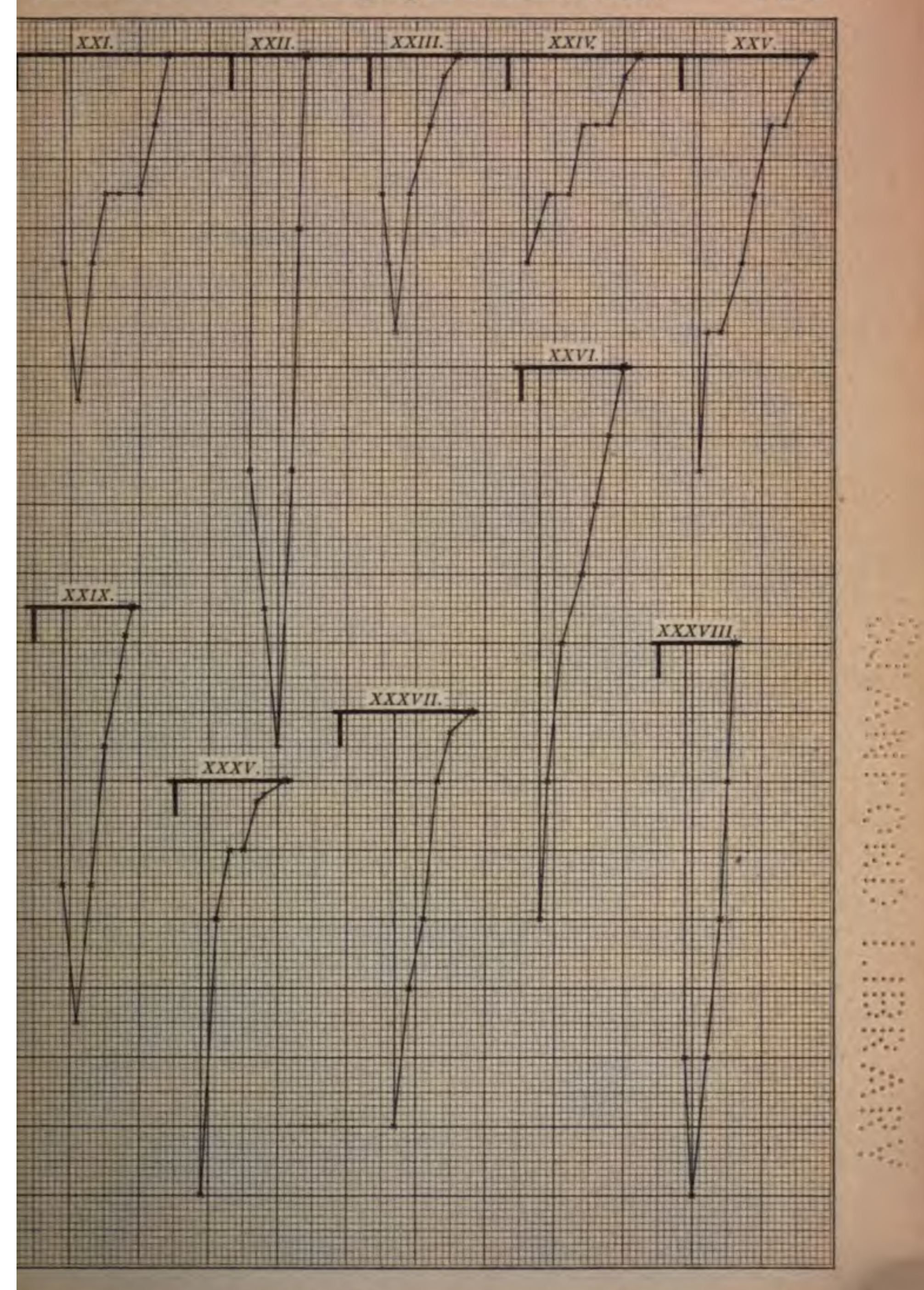
In den letzten beiden Versuchen bedeutet $A_n$ die Ablenkung, welche der während kurzer Zeit geschlossene Strom des ruhenden Nerven hervorbringt, $A_s$ die Ablenkung, welche während der negativen Schwankung eintritt.

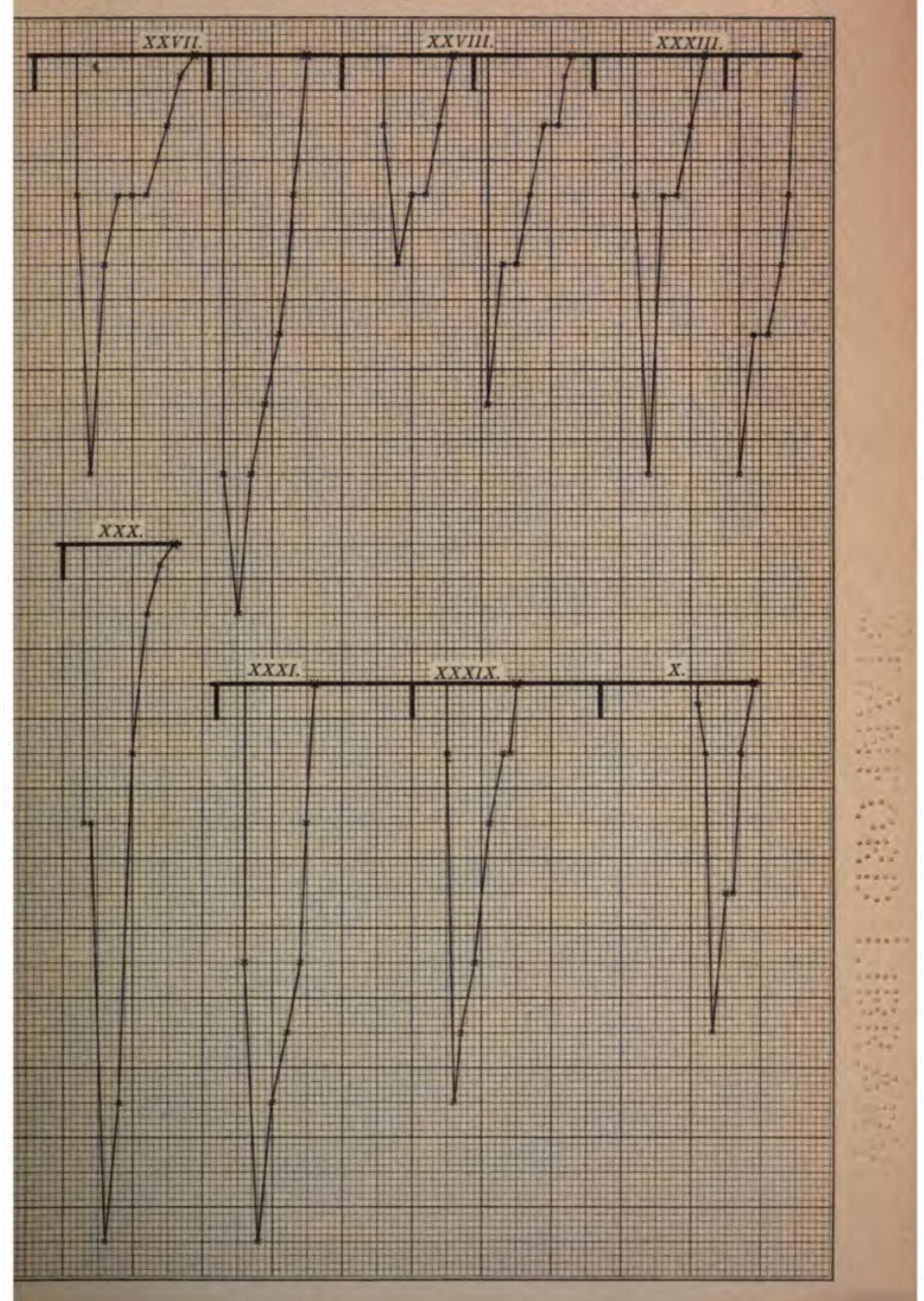
# Erklärung zu den Tafeln.

In den nachfolgenden Curven, welche von links nach rechts zu lesen sind, bedeuten die Ordinaten Stromintensitäten, die Abscissen Zeiten; der senkrechte Strich vor dem Beginne jeder Curve markirt den Reizmoment. Die Abscissenaxe entspricht dem nicht compensirten Ruhestrome. Zehn Theilstriche des Netzes, in welches die Curven eingezeichnet sind, bedeuten auf der Ordinate einen halben Scalentheil, auf der Abscisse 0·01 Secunden.


I.
II.
III.
V.
IV.
VII.
IX.
XII.
XX.
XIV.
XVIII.
XV.
XIX.




XXI.
XXII.
XXIII.
XXIV.
XXV.
XXVI.
XXIX.
XXXV.
XXXVII.
XXXVIII.


XXVII.
XXVIII.
XXXIII.
XXX.
XXXI.
XXXIX.
X.

## XXI. SITZUNG VOM 18. OCTOBER 1894.

Se. Excellenz der Herr Curator-Stellvertreter übermittelt einen Abdruck der Regierungsvorlage des Staatsvoranschlages für das Jahr 1894, Capitel IX, »Ministerium für Cultus und Unterricht«, Abtheilung *A*, *B*, *C* und *D*, ferner ein Exemplar des Finanzgesetzes vom 29. Mai 1894, mit dem Beifügen, dass die ordentlichen, sowie die ausserordentlichen Ausgaben der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften unverändert nach der Regierungsvorlage des Staatsvoranschlages genehmigt worden sind.

Das k. k. Ministerium für Cultus und Unterricht übermittelt ein im Wege des k. italienischen Ministeriums des Äussern für die kaiserl. Akademie eingelangtes Exemplar des IV. Bandes des Werkes: »Le Opere di Galileo Galilei«.

Herr Prof. Dr. V. Uhlig in Prag dankt für seine Wahl zum inländischen correspondirenden Mitgliede dieser Classe.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. C. Freiherr v. Ettingshausen in Graz übersendet eine Abhandlung für die Denkschriften, betitelt: »Beiträge zur Kenntniss der Kreideflora Australiens«.

Herr Regierungsrath emerit. Prof. J. Luksch übersendet den in Gemeinschaft mit Prof. J. Wolf an der k. k. Marine-Akademie in Fiume verfassten Bericht über die auf der IV. Reise S. M. Schiffes »Pola« im Jahre 1893 ausgeführten physikalischen Untersuchungen im östlichen Mittelmeer und im Ägäischen Meer.

Herr Stefan v. Heinrich in Wien übermittelt ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität mit der Aufschrift: »Über Kräfte im Raume«.

Das w. M. Herr Prof. A. Schrauf überreicht eine im mineralogischen Museum der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeit des Herrn Dr. P. Philipp Heberdey, Capitularpriester des Stiftes Schotten in Wien, unter dem Titel: »Krystallmessungen«.

---

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Le Opere di Galileo Galilei. Edizione nazionale sotto gli auspicii Sua Maestà il Re d'Italia. Vol. IV. Firenze 1894; 4°.

Berard, E., Trois ans de séjour à la Clinique Ophthalmologique Universitaire de M. le Professeur Fuchs à Vienne. Rapport adressé à M. le Ministre de l'Intérieur et de l'Instruction publique. Bruxelles, 1892; 8°.

# SITZUNGSBERICHTE

DER

# KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

---

## MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

---

CIII. BAND. IX. HEFT.

---

### ABTHEILUNG III.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER ANATOMIE UND PHYSIOLOGIE DES MENSCHEN UND DER THIERE, SOWIE AUS JENEM DER THEORETISCHEN MEDICIN.

## XXII. SITZUNG VOM 2. NOVEMBER 1894.

Der Secretär legt das erschienene Heft VI—VII (Juni und Juli 1894), Abtheilung I und das Heft VI—VII (Juni und Juli 1894), Abtheilung II. b. des 103. Bandes der Sitzungsberichte vor.

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht eine im I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien von den Herren J. Herzig und H. Meyer ausgeführte Untersuchung: »Über den Nachweis und die Bestimmung des am Stickstoff gebundenen Alkyls«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. C. Claus überreicht für die Publicationen der Tiefseeforschungen in den Denkschriften eine von Herrn Anton König in Wien ausgeführte Untersuchung, betitelt: »Die Sergestiden des östlichen Mittelmeeres, gesammelt in den Jahren 1890, 1891, 1892 und 1893«.

Herr Dr. Wilh. Trabert in Wien überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: »Zur Theorie der elektrischen Erscheinungen unserer Atmosphäre«.

---

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Museo de la Plata, Anales, T. I (1890—1891); Seccion Geologica y Mineralogica. P. I (1892); Seccion de Arqueologia. P. II y III (1892); Seccion de Historia General (Fotografia). P. I (1892); Seccion Zoologica. P. I (1893); Paleontologia Argentina (1893). La Plata; Folio. — Revista, T. I (1890—1891); T. II (1891); T. III (1892); T. IV (1893). La Plata; 8°.

---

## XXIII. SITZUNG VOM 8. NOVEMBER 1894.

Herr Prof. Dr. Ph. Knoll in Prag übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: »Graphische Versuche an den vier Abtheilungen des Säugethierherzens«.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Beiträge zur Kenntniss der regenscheuen Blüthen, nebst Nachträgen zu meinen phytodynamischen Untersuchungen«, von Prof. Dr. Anton Hansgirg an der k. k. böhm. Universität in Prag.
2. »Über Curven fünfter Ordnung mit vier Doppelpunkten«, von Dr. Jan de Vries, Docent an der polytechnischen Schule in Delft.

Herr Dr. Norbert Herz in Wien überreicht eine Abhandlung: »Über eine unter den Ausgrabungen auf Rhodus gefundene astronomische Inschrift«.

Der Vorsitzende, Herr Vicepräsident Prof. E. Suess, überreicht einen vorläufigen Bericht von Prof. Dr. V. Hilber in Graz über seine im Auftrage der kaiserl. Akademie unternommene geologische Reise in Nordgriechenland und Makedonien 1894.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. F. Mertens überreicht folgende zwei Abhandlungen:

1. »Über die Äquivalenz der reducirten binären quadratischen Formen von positiver Determinante«.

2. »Über den quadratischen Reciprocitätssatz und die Summen von Gauss«.

---

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Institut Botanico-Géologique Colonial de Marseille, Annales. Ière Série, Ière Année, Ier Vol. (1893). Publiées sous la direction de M. Le Professeur Ed. Heckel. Paris, 1893; 8°.

---

# Graphische Versuche an den vier Abtheilungen des Säugethierherzens

von

**Ph. Knoll.**

(Mit 8 Tafeln.)

## Einleitung.

Den Anstoss zur Ausbildung der hier zu schildernden graphischen Methode erhielt ich durch eine Arbeit von M. Löwit über die Entstehung des Lungenödems (1), in welcher er darzulegen sucht, dass die bei Hemmung des Blutabflusses aus dem linken Herzen, insbesondere bei zeitweisem Verschluss der »Aortenwurzel« eintretende Erhöhung des Druckes in der Pulmonalarterie nicht auf sogenannter »Rückstauung« des Blutes aus dem überfüllten linken Vorhof in den Lungenkreislauf, sondern auf vermehrtem Zufluss von Blut aus dem rechten Herzen beruhe. Letzterer soll nach seiner Ansicht durch die bei »Aortensperre« eintretende Hirnanämie ausgelöst werden, »die zu einer mächtigen Verengerung der kleineren Arterien an der Körperperipherie und infolge dessen zu einem vermehrten Zufluss von Blut zum rechten Herzen Veranlassung geben kann« (1, S. 417), was folgeweise wieder zu einer vermehrten Zufuhr von Blut zur Arteria pulmonalis führen würde.

Ich kann mir nun freilich nicht vorstellen, wie die »Aortensperre«, d. h. die zeitweilige Sperre der Aorta ascendens, welche zur rapiden Drucksenkung und Blutleere in sämmtlichen Arterien des grossen Kreislaufes führt, auch wenn die Hirnanämie Verengerung der kleinen Unterleibsgefässe und collaterale Füllung der nicht verengten Arteriengebiete des grossen

Kreislaufs bedingt, Anlass zu einem der Norm gegenüber vermehrten Zufluss von Blut zum rechten Herzen geben kann. Auch hatte ich selbst bei einer grösseren Untersuchungsreihe über Wechselbeziehungen zwischen dem grossen und kleinen Kreislaufe eine solche Drucksteigerung in der Arteria pulmonalis beobachtet, wenn ich die Aorta descendens zeitweilig absperrte (2, S. 20), wobei also Hirnanämie gar nicht eintritt.

Das Interesse an der Sache bestimmte mich aber doch, an ein Paar behufs Vermeidung von Krämpfen curarisirten Kaninchen die Sperre der Aorta ascendens behufs Beobachtung der Erscheinungen am blossgelegten Herzen auszuführen. Die Reihenfolge der Erscheinungen war dabei regelmässig folgende: Pralle Füllung der »Aortenwurzel«; dann pralle Füllung des linken Herzens; hierauf pralle Füllung und stärkere bogenförmige Hervorwölbung der Arteria pulmonalis und erst zuletzt und auch da nur zuweilen und verhältnissmässig spät stärkere Füllung des rechten Herzens.

Diese Erscheinungsreihe ist so ausgeprägt, dass eine bildliche Wiedergabe derselben kaum einen Zweifel daran aufkommen lassen würde, dass die vermehrte Füllung der Arteria pulmonalis nicht auf vermehrten Zufluss, sondern auf behinderten Abfluss, wie man wohl anstatt des gebräuchlichen Wortes »Rückstauung« lieber sagen sollte, bezogen werden muss, wobei dahingestellt bleiben mag, ob bei der zuweilen am Schluss eintretenden stärkeren Füllung des rechten Herzens nicht eine Insufficienz der Klappen der übermässig ausgedehnten Pulmonalis und in Folge dieser eine wirkliche Rückstauung von Blut aus dieser Arterie in den rechten Ventrikel mit in's Spiel kommt. Und an der Beweiskraft dieser Beobachtung kann es meines Erachtens nichts verändern, dass Löwit bei fortdauerndem Steigen des Druckes im linken Vorhofe ein Sinken des Druckes in der Arteria pulmonalis beobachtete, wenn er, bei fortdauerder Aortensperre, durch »Klemmung« des rechten Vorhofes die Blutzufuhr aus dem rechten Herzen zur Arteria pulmonalis in hohen Maasse einschränkte (1, S. 413 bis 415). Das Sinken des durch den ersten Eingriff hochgesteigerten Druckes in der Arteria pulmonalis in Folge des zweiten Eingriffes ist ja selbstverständlich; solange aber dabei

der Druck in der Arteria pulmonalis höher bleibt als im linken Vorhofe und den Lungenvenen, wird aus ihr Blut gegen den linken Vorhof abfliessen und den Druck in diesem erhöhen müssen, selbst wenn in Folge von Überdehnung desselben seine diastolische Aspiration und in Folge des Aussetzens der Respiration die durch diese gegebenen accessorischen Hilfskräfte für die Abfuhr von Blut aus dem Lungenkreislauf zum linken Herzen in Wegfall gekommen sind.

Begreiflicherweise wird aber das Ansteigen des Vorhofsdruckes während des zweiten Eingriffes ein viel geringeres sein müssen, als während des ersten Eingriffes allein, wie sich dies auch in Löwit's Fig. 17 auf Tafel XXIII sehr schön ausprägt.

Da mir die Hilfsmittel zur photographischen Darstellung der oben angeführten, bei zeitweisem Verschluss der Aorta ascendens am Herzen zu beobachtenden Erscheinungsreihe fehlten, sann ich darüber nach, graphisch darzuthun, dass dieser Eingriff wohl zu einer Überfüllung des linken, aber nicht zu einer stärkeren Blutzufuhr zum rechten Herzen führt. Vor einer Verzeichnung des Blutdruckes in den vier Herzabschnitten zu diesem Zwecke schreckte ich aber nicht blos aus technischen Gründen zurück. Die Beobachtung lehrte mich, dass die Aorta ascendens in Folge des zeitweisen Verschlusses in dem gegen das Herz zu liegenden Abschnitte so mächtig anschwillt, dass mit der Möglichkeit eines Druckes derselben auf den rechten Vorhof und einer hiedurch bewirkten Steigerung des Vorhofsdruckes gerechnet werden muss. Ebenso erscheint es durchaus nicht ausgeschlossen, dass die in Folge jenes Eingriffes eintretende starke Dehnung der Wände des linken Ventrikels zu einer Ausbauchung der Kammerscheidewand in den Binnenraum der rechten Herzkammer und damit zu einer Druckerhöhung in dieser führen kann.

So schien mir der sehr eingreifende und heikle Versuch, den Druck in allen vier Abtheilungen des Säugethierherzens zu verzeichnen, keine grössere Sicherheit für die Beurtheilung der Verhältnisse zu bieten, als die Verzeichnung der Volumsveränderungen und Zusammenziehungen derselben. Fand in einem Zeitpunkte während der »Aortensperre«, die ja durch

die Steigerung des Druckes im linken Vorhofe ein gewisses Hinderniss für den Abfluss des Blutes aus dem Lungenkreislauf, beziehungsweise dem rechten Herzen schafft, eine Vermehrung des Blutzuflusses zum rechten Herzen statt, so musste sich dies in einer Zunahme seines Volumens äussern.

Ich suchte hiezu zunächst das von François-Franck als »Procédé de cardiographie volumetrique auriculo-ventriculaire« beschriebene Verfahren (3) anzuwenden, überzeugte mich aber bald davon, dass beim Kaninchen, welches Thier ich theils aus äusseren Gründen, theils wegen der sauberen Operationsmethode, bevorzugen musste, die engen Raumverhältnisse eine entsprechende Anwendung dieses Verfahrens nicht gestatten.

Da es mir ausserdem als ein Übelstand erschien, dass bei diesem Verfahren der Anblick des Herzens selbst durch die angebrachten Apparate und damit die Controle der verzeichneten Vorgänge durch unmittelbare Betrachtung nicht unwesentlich beeinträchtigt wird, schritt ich zur Ausbildung einer Methode, welche die Verzeichnung der Zusammenziehungen und Volumsveränderungen der Kammern und Vorhöfe des Herzens selbst bei sehr kleinen Säugethieren gestattet, den Anblick des Herzens nicht behindert, und bei Thieren mit einem realen Mittelfellraum, wie das Kaninchen, sogar die Anwendung bei spontaner Athmung ermöglicht.

Beim Kaninchen öffnete ich zu diesem Behufe den Mittelfellraum nach früher angegebener Methode (4) möglichst weit, spaltete das Pericard in seiner ganzen Länge und nähte dasselbe bei curarisirten künstlich ventilirten Thieren häufig nach dem Vorgange von Baxt (5), um das Herz etwas höher zu lagern, an die Seitenränder der Thoraxspalte an. Hierauf wurden an den Spitzen der Herzohren sehr feine und leichte Hakenpinzetten und an der vorderen Fläche der beiden Ventrikel feine gekrümmte Haken befestigt, die sich an Fäden befanden, an denen Schreibhebel von derselben Beschaffenheit aufgehängt waren, wie ich sie zur Verzeichnung der Augenbewegungen benützte (6). Die Fäden, welche durch eine einfache Schieber-Vorrichtung an den Schreibhebeln gespannt und erschlafft werden konnten, gingen von der Rolle, unter welcher der Schreib-

hebel hing, zu einer zweiten, über dem Herzen an einer mannigfaltige Verschiebungen ermöglichenden Tragvorrichtung befestigten Rolle.

Das Herz war so gewissermassen an vier Punkten aufgehängt. Als günstigste Punkte für die Verzeichnung am linken Ventrikel fand ich nahe dem Sulcus atrioventricularis gelegene Stellen seiner vorderen Wand, am rechten in der Mitte der vorderen Fläche gelegene. Anfangs musste wohl der feine Haken wiederholt an verschiedenen Punkten der Kammerwand befestigt werden, ehe es gelang, gute Curven zu erhalten, doch wurde hiedurch die Herzbewegung höchstens ganz vorübergehend gestört. Bei den späteren Versuchen gelang die Gewinnung guter Curven von den Ventrikeln stets sofort.

Am rechten Ventrikel wird schon durch das 2 *g* betragende Gewicht des Schreibhebels die Stelle der Ventrikelwand, wo der Haken angreift, etwas in die Höhe gezerrt und so eine niedere Falte der Herzwand gebildet, während die Herzohren durch dieses Gewicht etwas gedehnt und gleichzeitig nach aussen gezogen werden. Es sind dies Umstände, welche die Gewinnung höherer Curven wesentlich befördern. Um auch vom linken Ventrikel höhere Curven zu erhalten, fand ich zumeist eine Belastung des mit demselben verbundenen Schreibhebels nothwendig. Doch genügte hiezu in der Regel schon die 5 *g* schwere Wagschale, welche ich behufs Aufnahme von Gewichten an dem betreffenden Schreibhebel anbringen liess. Auch hier wurde unter diesen Umständen die Herzwand gewöhnlich in Form einer ganz niederen Falte erhoben.

Bei curarisirten, künstlich ventilirten Thieren wurden die einzelnen Eingriffe in der Regel während des Aussetzens der künstlichen Ventilation nach vorheriger Durchschneidung beider Halsvagi vorgenommen, um die störende Interferenz der durch die Ventilation bedingten Curvenerhebungen zu vermeiden. Der Vergleich der so gewonnenen mit den bei den gleichen Eingriffen und Fortbestand der Ventilation erhaltenen Curven, sowie mit den nach dem Eingriffe bei fortdauerndem Aussetzen der künstlichen Ventilation verzeichneten, sicherte vor dem Fehler, eine Wirkung der Dyspnoe als solche eines anderen Eingriffes aufzufassen.

Wie ersichtlich ist, wurden von allen vier Schreibhebeln die in sagittaler Richtung sich vollziehende Zusammenziehung und Erschlaffung der betreffenden Herzabschnitte verzeichnet. In dem Steigen und Sinken der betreffenden Curvenreihen gelangt aber auch das Ab- und Anschwellen der einzelnen Herzabschnitte zur Ausprägung, wie es infolge wechselnder Blutzu- oder -abfuhr eintritt.

Allerdings übt auch die Locomotion des ganzen Herzens Einfluss auf die Curvenreihe, wie dies schon recht schlagend bei spontaner oder künstlicher Athmung zu Tage tritt, oder wenn bei einem Eingriffe an den grossen Gefässen das Herz in irgend einer Richtung verschoben wird. In letzterem Falle aber gestattet die Betrachtung des durch nichts verdeckten Herzens die sofortige Feststellung des Fehlers und nöthigenfalls seine Verbesserung.

Bei starkem Anschwellen des Herzens kann es auch geschehen, dass die Herzspitze aus der Thoraxöffnung hervorquillt und das Herz sich schräg stellt. Es genügt aber durch Annähen eines kleinen Schwammes den über der Herzspitze liegenden Theil der Thoraxöffnung zu verschliessen, um dies zu verhüten.

Bei Beobachtung der angegebenen Vorsichtsmassregeln habe ich nicht nur bei den verschiedenen Versuchen übereinstimmende Curvenformen von den einzelnen Herzabschnitten erhalten, sondern auch übereinstimmende, den theoretischen Voraussetzungen entsprechende Veränderungen derselben bei gleichen Eingriffen. Ich glaube danach die angegebene Methode für eine zu gewissen Zwecken durchaus brauchbare halten zu dürfen, wenngleich ich auch nicht verkenne, dass Vorsicht bei der Deutung und Einschränkung bei der Verwerthung der mit derselben gewonnenen Curven nothwendig ist.

Wie complicirt die zu berücksichtigenden Verhältnisse bei einer derartigen, von Gaskell zuerst zur gesonderten Aufschreibung der Vorhofs- und Kammerzusammenziehung am ausgeschnittenen Kaltblüterherzen (7) benützten Methode der Verzeichnung der Herzbewegungen sind, hat kürzlich Engelmann in einer Kritik des bei seinen Beobachtungen und Versuchen am suspendirten Herzen verwendeten Verfahrens ein-

gehend dargethan (8). Kommen auch bei meinen Versuchen die bei seinem Verfahren stark interferirenden, in longitudinaler Richtung wirkenden Momente nicht in Betracht, so werden doch hier wieder Locomotionen des Herzens in sagittaler Richtung, sowie Rotationen des Herzens um die Längsaxe Einfluss auf Einzelcurven und Curvenreihen nehmen können.

Von diesem Gesichtspunkte aus wäre gewiss die von Roy und Adami geübte Methode, die durch die Zusammenziehung und Erschlaffung der Kammerwand bedingte Verschiebung zweier Punkte derselben gegen einander zu verzeichnen (9), weit vorzuziehen. Allein abgesehen von der Complicirtheit des hiebei zur Verzeichnung von allen vier Herzabschnitten nothwendigen graphischen Apparates, scheinen mir die Raumverhältnisse innerhalb der Thoraxspalte beim Kaninchen eine Anwendung dieser Methode nicht zu gestatten.

Auch muss ich nochmals betonen, dass man sich bei meinem Verfahren durch gleichzeitige Betrachtung des Herzens ausreichend vor den durch Locomotion des ganzen Herzens bedingten Fehlern schützen kann.

### I. Die einzelnen Curven von den vier Herzabschnitten.

Die Vorhofcurven einerseits und die Ventrikelcurven anderseits unterscheiden sich von einander dadurch, dass erstere in der Regel am Gipfel spitz, letztere aber am Gipfel oder nahe dem Gipfel abgeflacht erscheinen, was namentlich bei seltener Schlagfolge des Herzens oder rascher Bewegung des zur Verzeichnung dienenden Papiers zu Tage tritt. Hierin, sowie in dem Auftreten von Zacken an den Fusspunkten aller Curven bei geringerer Frequenz des Herzschlages gleichen die mit meinem Verfahren gewonnenen Curven den bekannten Druckcurven der Herzhöhlen.

Die letzterwähnten Zacken liegen an den Vorhofscurven gewöhnlich im absteigenden, an den Ventrikelcurven aber im aufsteigenden Schenkel, doch finden sich in der Lage und in der Grösse dieser Zacken öfter Verschiedenheiten bei den einzelnen Versuchsthieren sowohl, als im Verlaufe eines Versuches.

Ich vermag weder eine Deutung dieser Zacken, noch eine solche der durch die Abflachung der Curven am Gipfel der Ventrikelcurven bedingten Knickungen zu geben. Es war ein zeitliches Zusammenfallen der Zacken am Fusspunkte der Ventrikelcurven mit der Vorhofsystole oder sonst ein bestimmtes Verhältniss der ersteren zur letzteren nicht zu beobachten. Die Knickungen am Gipfel der Ventrikelcurven bestanden nach Verschluss der Aorta, beziehungsweise der Arteria pulmonalis noch fort (Taf. VII und VIII).

## II. Die Curven beim spontan athmenden Thiere.

Da beim Annähen des Pericard an die Wandungen der Thoraxspalte stets Pneumothorax eintrat, musste ich auf die Anwendung dieses Kunstgriffes verzichten, wenn ich die Herzbewegungen am spontan athmenden Thiere verzeichnen wollte.

Die Curvenreihen liessen unter diesen Umständen sehr ausgeprägte Athemschwankungen erkennen, und zwar entsprechend der Einathmung ein Steigen der Curvenreihe, bei der Ausathmung ein Sinken derselben, wie gleichzeitige Verzeichnung der Athembewegungen mittels eines auf das Epigastrium applicirten elastischen Sackes lehrte (Taf. I, Fig. 1; Taf. II, Fig. 3).

Es scheint demnach, dass unter den angegebenen Versuchsbedingungen die Zwerchfellcontraction trotz der gleichzeitigen Volumzunahme der Lungen den hinteren Mediastinalraum vergrössert und hiedurch ein Herabsinken des Herzens gegen die Wirbelsäule bedingt.

Dieser Einfluss der Athmung auf die Curvenreihe tritt auch recht anschaulich hervor, wenn man durch centripetale Vagusreizung Athmungsreflexe (Taf. I, Fig. 1) oder durch künstliche Ventilation Vagusapnoe erzeugt (Taf. II, Fig. 3).

## III. Die Curven bei Reizung der Hemmungsnerven des Herzens.

Kräftige dyspnoische oder elektrische Reizung der Hemmungsnerven des Herzens führt, entsprechend dem Anschwellen aller vier Herztheile, zu einem mehr oder minder ausgeprägten

Sinken aller vier Curvenreihen, das sich nach beendeter Reizung oder, bei dyspnoischer Reizung, bei gleichzeitiger Durchschneidung beider Halsvagi rasch wieder ausgleicht. Stärker ausgeprägt ist dabei gewöhnlich das Sinken der Curvenreihen vom rechten Herzen (Taf. I, Fig. 2).

Bemerkenswerth erscheint es mir, dass nach kräftigerer und anhaltenderer Hemmung des Herzschlages die Curven häufig von allen vier Herztheilen zunächst wesentlich niedriger erscheinen als früher (Taf. V, Fig. 7).

Zuweilen beschränkt sich diese Erscheinung nur auf eine, zwei oder drei Curvenreihen; nicht selten endlich fehlt diese Erscheinung ganz oder ist bei aufeinanderfolgenden Reizungen bei einem und demselben Thiere bei scheinbar gleichem Effecte während der Reizung das einemal ausgeprägt, das anderemal wieder nicht.

Die selteneren Schläge während der Reizung, bei dyspnoischer Erregung namentlich zu Beginn derselben, ergaben gewöhnlich von allen vier Herztheilen höhere Curven; doch war gelegentlich auch eine Zunahme der von den Ventrikeln gewonnenen Curven bei Abnahme der Vorhofscurven während der Reizung zu beobachten (Taf. III, Fig. 5; Taf. IV, Fig. 1).

In anderen Fällen, namentlich bei sehr geringer Verlangsamung der Schlagfolge war die Curvenvergrösserung nur auf den linken Vorhof (Taf. III, Fig. 2, 3) oder wohl auch auf beide Vorhöfe beschränkt.

Einmal trat bei elektrischer Reizung eines peripheren Halsvagusstumpfes an den Curven zur Ausprägung gelangendes Flimmern in beiden Vorhöfen bei seltenem kräftigen Schlagen der Ventrikel, ein andermal Flimmern am rechten Vorhofe bei selteneren, etwas ungleichmässigen und am linken Vorhofe im Ganzen sehr abgeschwächtem Schlagen der anderen Herztheile ein (Taf. VIII, Fig. 2). In einem anderen Falle coincidirten vorzeitige, zumeist aber recht kräftige Vorhofsystolen mit Pausen oder minimalen Contractionen der Ventrikel (Taf. VI, Fig. 1, 2, 4, 6 bei *a*). Bei mehreren Thieren beobachtete ich das Zusammenfallen kräftiger Ventrikelsystolen mit Pausen oder minimalen Contractionen des Vorhofs (Taf. VI, Fig. 3 und 5 bei *a*; Fig 7). Bei einem Thiere schlug bei leichter Arhythmie der

Ventrikel häufiger als der Vorhof (Taf. IV, Fig. 3, 4), bei einem anderen wieder der Vorhof häufiger als der Ventrikel (Taf. VI, Fig. 9).

Das Auftreten abortiver Contractionen war bei Erregung der Hemmungsnerven des Herzens, namentlich zu Beginn der elektrischen Reizung, ziemlich häufig zu beobachten. Insbesondere sei in dieser Beziehung die Unterbrechung eines lange währenden Herzstillstandes durch ganz schwache seltene Zusammenziehungen aller vier Herzabtheilungen hervorgehoben (Taf. I, Fig. 2).

Ich erwähne alle diese Erscheinungen, weil ich glaube, dass im Hinblicke auf die bekannten Untersuchungen Gaskell's und Heidenhain's über zweierlei Herznervenfasern im Vagus, von denen die einen den Rhythmus, die anderen den Tonus des Herzmuskels beherrschen, eine systematische Untersuchung derselben, die nicht in meiner Absicht lag, am Platze wäre.

Ich kann nur sagen, dass mir bei meinen zahlreichen Versuchen mit Vagusreizung mittels des Inductionsapparates die angeführten Incongruenzen des Reizeffectes an den einzelnen Herztheilen nur als Zufälligkeiten aufstiessen, die ich nicht etwa durch eine bestimmte Abstufung der Reizung erzielen konnte, während letzteres François-Franck an Hunden, wenigstens in einer Beziehung, gelungen zu sein scheint, da er angibt, dass Inductionsströme, welche so schwach sind, dass sie nicht sofort den gänzlichen Stillstand des Herzens herbeiführen, die Schlagfolge der Ventrikel stärker verlangsamen als jene der Vorhöfe (3, S. 404).

## IV. Die Curven bei Hemmung des Blutabflusses aus dem linken oder rechten Ventrikel.

Die Hemmung des Blutabflusses aus dem linken Ventrikel bewirkte ich durch zeitweisen Verschluss der Aorta ascendens oder der vier Hirnarterien, welch letzterer bekanntlich durch Reizung der Vasoconstrictoren die Widerstände in den Arterien des grossen Kreislaufes mächtig erhöht.

Die Wirkungen auf das Herz sind begreiflicherweise bei beiden Eingriffen gleicher Art, wenn auch bei letzterem später eintretend und schwächer. An den Curven des linken Vorhofes

und Ventrikels prägen sich dieselben in einem erheblichen Sinken der Reihen entsprechend dem starken Anschwellen dieser beiden Herztheile, und in einer nicht selten bis zum kaum Wahrnehmbaren fortschreitenden Verkleinerung der Einzelcurven aus, entsprechend der durch die Dehnung ihrer Wände herbeigeführten Verminderung ihres Schlagvolumens (Taf. VII).

Wurde bei dem ersteren Eingriffe jede Verlagerung des Herzens vermieden und die Dauer desselben nicht gar zu sehr ausgedehnt, so blieben die Curvenreihen des rechten Vorhofes und Ventrikels nahezu horizontal, während die Einzelcurven im Verlaufe des Eingriffes meistens eine mässige Verkleinerung erfuhren.

Behinderung des Abflusses aus dem rechten Ventrikel führte zum Sinken der Curvenreihen und zur Verkleinerung der Einzelcurven vom rechten Herzen, ohne wesentliche Veränderung an denen des linken Herzens (Taf. VIII, Fig. 1), gegensätzliche Wirkungen der verschiedenen Eingriffe, die sich aus der Natur derselben von selbst erklären, in den mittels der angegebenen Methode gewonnenen Curven aber recht hübsch veranschaulicht werden können.

Währte der Eingriff nicht gar zu lang und wurde dabei nicht etwa durch den Mangel der künstlichen Ventilation das Herz zu schwer geschädigt, so stellten sich an den Curven bald nach dem Eingriff die früheren Verhältnisse wieder her.

Traten rasch nach der Hemmung des Blutabflusses aus dem linken Ventrikel Unregelmässigkeiten in der Herzthätigkeit auf, so waren dieselben in der Regel an den von den beiden Ventrikeln gewonnenen Curven gleichzeitig und gleichartig, an denen vom rechten Ventrikel aber oft schwächer ausgeprägt, so dass z. B. bei Bigeminie die Differenz in der Höhe der aufeinanderfolgenden Curven links weit stärker war als rechts, ja es kam selbst vor, dass bei ausgesprochener Bigeminie links, rechts jede Curvendifferenz fehlte.

Besonders bemerkenswerth aber scheint es mir, dass bei stark ausgeprägten Unregelmässigkeiten in der Thätigkeit der Ventrikel an den Vorhofscurven die Zeichen von solchen in der Regel nur sehr schwach waren oder ganz fehlten (Taf. VII).

Freilich konnte es dagegen auch vorkommen, dass an den Curven von den beiden Vorhöfen Flimmern derselben, an denen von den beiden Ventrikeln aber nur beschleunigte, abgeschwächte und unregelmässige Herzthätigkeit zum Ausdrucke kam (Taf. II, Fig. 4).

### V. Die Curven bei Vergiftung mit Helleboreïn.

Die mannigfachen Veränderungen der Herzthätigkeit, welche ich unter der Einwirkung des Helleboreïn beobachtete, insbesondere die mancherlei Incongruenzen in den Erscheinungen an den einzelnen Herzabschnitten, welche unter diesen Umständen bei Betrachtung des Herzens und bei Verzeichnung des Blutdruckes und der Pulswellen in der Art. carotis und pulmonalis zu Tage treten (10, S. 44—49), bestimmten mich, zum genaueren Studium dieser Erscheinungen, insbesondere der auftretenden Incongruenzen, die beschriebene Methode zu verwenden.

Hinsichtlich der eintretenden Veränderungen in der Herzthätigkeit im Allgemeinen haben sich dabei nur die von mir früher schon festgestellten Verhältnisse ergeben, nämlich: Arhythmie, Verstärkung einzelner Systolen, beziehungsweise Diastolen, Auftreten von Perioden verstärkter und abgeschwächter Herzthätigkeit und endlich dauernde Abschwächung und Vernichtung derselben.

Incongruenzen ergeben sich dabei aber nicht nur zwischen der rechten und linken Herzhälfte, welche schon bei meinen früheren Versuchen klar zu Tage getreten waren, sondern auch zwischen den Vorhöfen und Ventrikeln, und zwar sowohl hinsichtlich der Arhythmie, als der Verstärkung der einzelnen Systolen und Diastolen, der Periodenbildung und Abschwächung, sowie Vernichtung der Herzthätigkeit. Ein gesetzmässiges Verhalten in dieser Richtung, etwa in der Art und Weise, dass diese oder jene der angeführten Erscheinungen nur an den Vorhöfen oder nur an den Ventrikeln zu Tage getreten wäre, gab es nicht Ich halte es darum auch für zweckmässiger, statt die einzelnen beobachteten Fälle aufzuzählen, auf die in Taf. I, Fig. 3; Taf. II, Fig. 1 und 2; Taf. III, Fig. 1; Taf. IV, Fig. 2 und 5—7; Taf. V, Fig. 1—6 und Taf. VI, Fig. 8, wiedergegebenen Curven zu ver-

weisen, aus denen die Mannigfaltigkeit der Erscheinungen ausreichend hervorgeht.

Im Allgemeinen ist nur zu bemerken, dass die Arhythmie und die Verstärkung der Systolen und Diastolen sich an den Ventrikeln stärker ausprägt, die Abschwächung und das Erlöschen der Herzthätigkeit an den Vorhöfen früher zu Tage tritt, und hier wieder zumeist früher am rechten Vorhof.

## Schlussbemerkungen.

Aus den in den vorhergehenden Capiteln mitgetheilten Thatsachen und den beigefügten Curven geht wohl zur Genüge hervor, dass das in der Einleitung geschilderte graphische Verfahren zur Beobachtung der Thätigkeit der vier Herzabtheilungen gestattet, diesbezügliche Verhältnisse, namentlich hinsichtlich des Zusammenwirkens derselben, festzustellen, deren Darstellung die sonst zur Beobachtung der Kreislaufsverhältnisse gewöhnlich gebrauchten Methoden nicht ermöglichen. Dabei ist das Verfahren äusserst einfach und, wenn eine gewisse Controle durch Betrachtung des Herzens geübt wird, um durch Verlagerung desselben, Einklemmung einzelner Herztheile u. dgl. bedingte Fehler zu verbessern, zuverlässig.

Die mit demselben gewonnenen Curven von den Ventrikeln sprechen nicht für die Ansicht Frey's, dass der Kammerpuls eine glatt auf- und niedersteigende, in einem einzigen Gipfel culminirende Curve darstellt.

Sehr bemerkenswerth scheint mir das mittels des angegebenen Verfahrens beobachtete, verschiedene Verhalten der einzelnen Herzabtheilungen bei dyspnoischer, namentlich aber bei elektrischer Vagusreizung.

Zunächst ist in dieser Richtung hervorzuheben, dass bei schwächerer Reizung des Halsvagus öfters die von den Vorhöfen oder von einem Vorhof, oder die von den Ventrikeln gewonnenen Curven allein eine Vergrösserung, die anderen aber eine Verkleinerung oder unveränderte Höhe zeigten, sowie dass die bei länger anhaltender stärkerer Vagusreizung gewöhnlich eintretende Verkleinerung der Curven zuweilen nur auf einen Herzabschnitt beschränkt blieb.

Weiter ist zu erwähnen das Zusammenfallen von kräftigen Vorhofssystolen mit abortiven Ventrikelsystolen; von abortiven Vorhofsystolen mit Pausen der Ventrikel; von kräftigen Ventrikelsystolen mit Pausen oder abortiven Contractionen am Vorhof; endlich von kräftigen Systolen des einen mit abortiven des anderen Vorhofes.

Die Coincidenz von Pausen oder abortiven Contractionen am Vorhof mit kräftigen Ventrikelsystolen wird es begreiflicherweise bedingen müssen, dass trotz kräftigem Herzschlag der Arterienpuls sehr klein ausfällt oder gar nicht wahrnehmbar ist und mithin der Fall eintritt, den jüngst R. Funke in einer in meinem Institute ausgeführten Arbeit unter Beibringung von Curvenbeispielen erörterte, dass man manchmal durch Auscultation, Palpation und graphische Untersuchung an kranken Menschen das Zusammenfallen kräftiger Herzschläge mit bedeutender Abschwächung ja Ausfall des Arterienpulses feststellen kann (11, S. 1, 13, 15).

Auf die Möglichkeit, dass diese Erscheinung durch mangelhafte Füllung des Herzens vom Vorhof her bedingt werde, wurde schon in dieser Arbeit hingewiesen, dabei jedoch nicht an eine ungenügende Systole, sondern an die Verkürzung der Diastole des Vorhofes gedacht (11, S. 14).

Später haben Hochhaus und Quincke diese Erscheinung ausführlicher besprochen und mit dem Namen der »frustranen Herzcontractionen« belegt (12). Auch sie weisen darauf hin dass bei diesen »frustranen Contractionen« die Füllung der Ventrikel von den Vorhöfen her bei Beginn der Contraction gewöhnlich noch nicht den Durchschnittsgrad erreicht hat (12, S. 422), nehmen aber als eigentlichen Grund derselben an, dass »die Musculatur der diastolisch gefüllten Ventrikel in eine Art von krampfhafter Starre geräth« (12, S. 426), für welche Annahme ich keine Anhaltspunkte finden kann. Die abweichende Form der Herzstoss-Curven, die sie als »graphisches Bild der frustranen Contractionen« hervorheben, erklärt sich an den von ihnen bezeichneten Stellen (12, Taf. IV, bei *f*) zur Genüge aus der zum Theil sehr hochgradigen Abschwächung des Herzstosses, die wie unter Anderem an zahlreichen Stellen der Taf. III zur Arbeit R. Funke's zu sehen ist, stets mit einer gewissen Ab-

weichung der Curvenform verknüpft ist. Ich glaube denn auch, dass zur Erklärung der Abschwächung oder des Ausfallens der Pulse an den von Hochhaus und Quincke mit *f* bezeichneten Stellen der abortive Charakter der coincidirenden Systolen des Herzens ausreicht.

Aber auch die ungenügende Füllung des Ventrikels bei kräftiger Zusammenziehung desselben dürfte die Form der Herzstosscurve verändern können, wie die von mir auf Taf. VI, Fig. 3, 5 mit *a* bezeichneten Stellen wahrscheinlich machen, an denen die mit abortiven Vorhofsystolen zusammenfallenden kräftigen Kammersystolen stets eine abweichende Curvenform zeigen.

Mit Rücksicht auf die beobachtete Coincidenz von abortiven Contractionen des einen mit kräftigen Contractionen des anderen Vorhofes bei kräftigen Zusammenziehungen beider Ventrikel ist noch hervorzuheben, dass auch auf diese Weise die von mir eingehend erörterte Erscheinung zustande kommen kann, dass mit normalen Pulsen im kleinen, abortive oder fehlende Pulse im grossen Kreislauf zusammenfallen können und umgekehrt (10, S. 40—42). Es können eben gleiche oder wenigstens sehr ähnliche Pulsbilder, wie schon R. Funke hervorgehoben hat, durch verschiedenerlei Störungen in der Herzthätigkeit erzeugt werden.

Als eine ganz eigenthümliche Erscheinung ist das Auftreten von Flimmern an einem Vorhofe oder beiden Vorhöfen bei nicht ganz gleichmässigen kräftigen Zusammenziehungen der beiden Ventrikel hervorzuheben. Da dieses Flimmern bei schwacher nur zu ganz mässiger Verminderung der Schlagzahl des Herzens führender Vagusreizung eintrat, ausserdem der Vagus bei elektrischer Reizung immer hoch über die Halswunde erhoben wurde, kann ich nicht annehmen, dass es sich dabei etwa um das Herz selbst treffende Stromschleifen handelte.

Ich sah übrigens auch bei Hemmung des Blutabflusses aus dem Herzen durch anämische Vasoconstrictorenreizung bei einem Thiere Flimmern an den Vorhöfen bei stark abgeschwächter und unregelmässiger Thätigkeit der Ventrikel eintreten. Es scheint demnach, als wenn eine stärkere Vorhofs-

füllung unter Umständen zum Flimmern führen könnte, wobei ich noch betonen muss, dass in dem einem wie dem anderen Falle das Flimmern trotz mehrfacher Wiederholung des betreffenden Eingriffes nur ein paarmal auftrat. Den Incongruenzen in der Thätigkeit der einzelnen Herzabschnitte bei der Vagusreizung entsprechen solche bei Hemmung des Blutabflusses aus dem Herzen und bei Vergiftung mit Helleboreïn. Darauf, wie verschiedenartig diese Incongruenzen zu sein vermögen, wurde im vierten und fünften Capitel dieser Mitheilung verwiesen. Als von allgemeinerem Interesse sei hier nur die eine Wahrnehmung hervorzuheben, dass abgesehen vom Absterben des Herzens unter der Helleboreïnwirkung, Arhythmie und Allorhythmie in der Regel an den Ventikeln stärker ausgeprägt erschienen als an den Vorhöfen und dass hinsichtlich dieser Erscheinungen häufiger eine Incongruenz zwischen den Vorhöfen und den Ventrikeln, als zwischen dem rechten und linken Herzen zu Tage trat.

Alles in Allem aber sind die zahlreichen, mittels des angegebenen Verfahren gewonnenen Beispiele von Incongruenz in der Thätigkeit der einzelnen Herzabschnitte wohl geeignet, die von mir früher aufgestellte Behauptung zu erhärten, dass den beiden Herzhälften und, wie sich jetzt ergeben hat, den einzelnen Herzabschnitten überhaupt, »ein nicht unerheblicher Grad von Selbständigkeit hinsichtlich ihrer Thätigkeit zukommt« (10, S. 51).

## Verzeichniss der angeführten Literatur.

1. M. Löwit. Über die Entstehung des Lungenödems. Ziegler's Beiträge zur pathologischen Anatomie und zur allgemeinen Pathologie. Bd. XIV. 1894. S. 401 ff.

2. Ph. Knoll. Über Wechselbeziehungen zwischen dem grossen und kleinem Kreislaufe. Sitzungsberichte der kais. Akademie in Wien, mathem.-naturw. Cl., Bd. XCIX, Abth. III, Jänner 1890, S. 5 ff.

3. M. François-Franck. Nouvelles recherches sur les effets de la systole des oreillettes sur la pression ventriculaire et artérielle. Archives de physiologie normale et pathologique. V Série. T. II. 1890. S. 401—403. Application du procédé de

cardiographie volumetrique auriculo-ventriculaire à l'étude de l'action cardio-tonique des nerfs accelerateurs du coeur. Ebenda S. 815—818.

4. Ph. Knoll. Über eine Methode zur Verzeichnung der Volumschwankungen des Herzens. Sitzungsberichte der kais. Akademie in Wien. Mathem.-naturw. Cl., Bd. LXXXII. III. Abth. Juni, 1880, S. 7 ff.

5. N. Baxt. Die Verkürzung der Systolenzeit durch den Nervus accelerans cordis. Du Bois-Reymond's Archiv. 1878 S. 122 ff.

6. Ph. Knoll. Über die nach Verschluss der Hirnarterien auftretenden Augenbewegungen. Sitzungsberichte der kais. Akademie in Wien. Mathem.-naturw. Cl., Bd. XCIV. October 1886. S. 222.

7. W. H. Gaskell. On the rhythm of the heart of the frog and on the nature of the action of the vagus-nerve. Proceed. of the Royal Soc. XXXIII. S. 199 ff.

8. Th. W. Engelmann. Beobachtungen und Versuche am suspendirten Herzen. Pflüger's Arch. Bd. LII. S. 370 ff.

9. C. S. Roy und J. G. Adami. Heartbeat and Puls-wave. The Practitioner. 1890. S. 83.

10. Ph. Knoll. Über Incongruenz in der Thätigkeit der beiden Herzhälften. Sitzungsberichte der kais. Akademie in Wien. Mathem.-naturw. Cl., Bd. XCIX. Abth. III. Jänner 1890. S. 32 ff.

11. R. Funke. Ein Beitrag zur Lehre von der Puls-arhythmie. Zeitschrift für Heilkunde. XIV. Bd. S. A. Berlin 1893.

12. H. Hochhaus und H. Quincke. Über frustrane Herz-contractionen. Deutsches Archiv für klin. Medicin. Bd. LIII. S. 414 ff.

# Erklärung der Abbildungen.

Sämmtliche Figuren sind mittels des im Text angegebenen graphischen Verfahrens vom Kaninchen gewonnen, und zwar mit Ausnahme von Taf. I, Fig. 1 und Taf. II, Fig. 3, von curarisirten Thieren, während des Aussetzens der künstlichen Lüftung.

Die von unten ausgehend erste Curvenreihe jeder Figur stammt vom linken Ventrikel, die zweite vom linken Vorhof, die dritte vom rechten Ventrikel und die vierte vom rechten Vorhof.

Die auf der Abscisse verzeichneten niederen Striche markiren Secunden, die höheren, durch einen zweiten Strich verbundenen, den Zeitpunkt und eventuell die Dauer eines Eingriffes.

Sämmtliche Curven sind von links nach rechts zu lesen.

Die in der nachfolgenden Erklärung vorkommende Bezeichnung »J. R.« bedeutet Reizung des peripheren Stumpfes des Halsvagus mittels eines mit einem Leclauché-Element armirten Du Bois-Reymond'schen Inductoriums von circa 5000 Windungen der secundären Spirale. Die dabeistehenden Ziffern zeigen den Abstand der secundären von der primären Spirale in Centimetern an.

H. bezeichnet vorhergegangene Vergiftung mit Helleboreïn.

### Tafel I.

Fig. 1. Reizung des centralen Halsvagusstumpfes (J. R. 19) bei einem spontan athmenden Thiere. Die fünfte Curvenreihe von unten gibt die mittels eines elastischen, in der Oberbauchgegend applicirten Sackes verzeichnete Athmung wieder. Die aufsteigende Linie dieser Curven verzeichnet die Inspiration.

Fig. 2. J. R. 5.

Fig. 3. H.

### Tafel II.

Fig. 1, 2. H.

Fig. 3. Bei *a* Aussetzen der künstlichen Lüftung bei einem nicht curarisirten Thiere, dessen Halsvagi erhalten sind. Die fünfte Curve von unten hat dieselbe Bedeutung wie auf Taf. I, Fig. 1.

Fig. 4. Flimmern an den beiden Vorhöfen während anämischer Vasoconstrictorenreizung.

### Tafel III.

Fig. 1. H.

Fig. 2—6. J. R., und zwar 2—4 an einem Thiere; 2 bei 16; 3 bei 15; 4 bei 12; 5 bei 5; 6 bei 5.

### Tafel IV.

Fig. 1, 3, 4. J. R., und zwar 1 bei 15; 3 bei 8; 4 bei 6.
Fig. 2, 5—7. H.

### Tafel V.

Fig. 1—6. H.
Fig. 7. J. R. 10.

### Tafel VI.

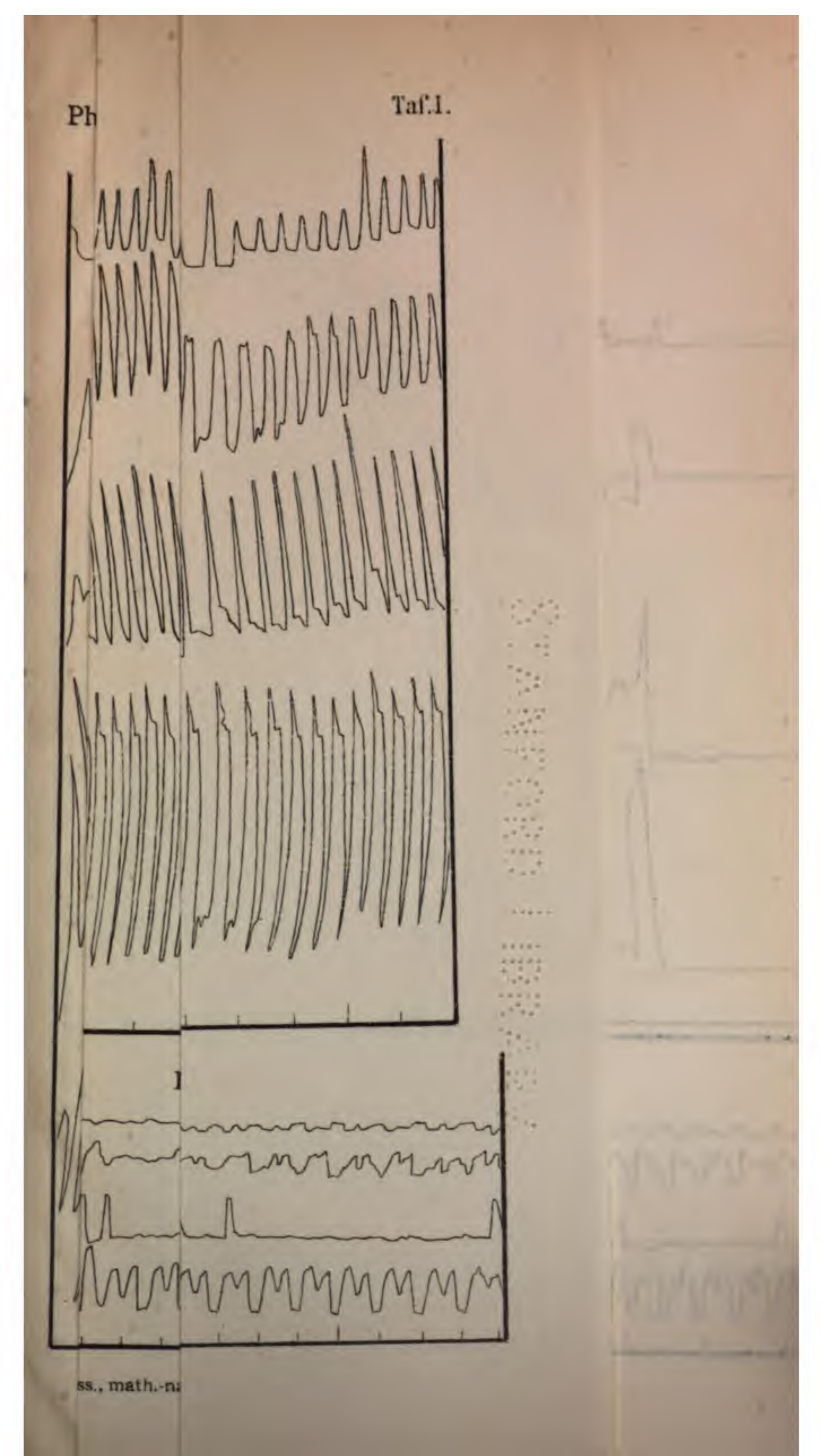
Fig. 1—6. Curvenausschnitte während elektrischer centrifugaler Halsvagusreizung.
Fig. 7. J. R. 5.
Fig. 8. H.
Fig. 9. J. R. 5.

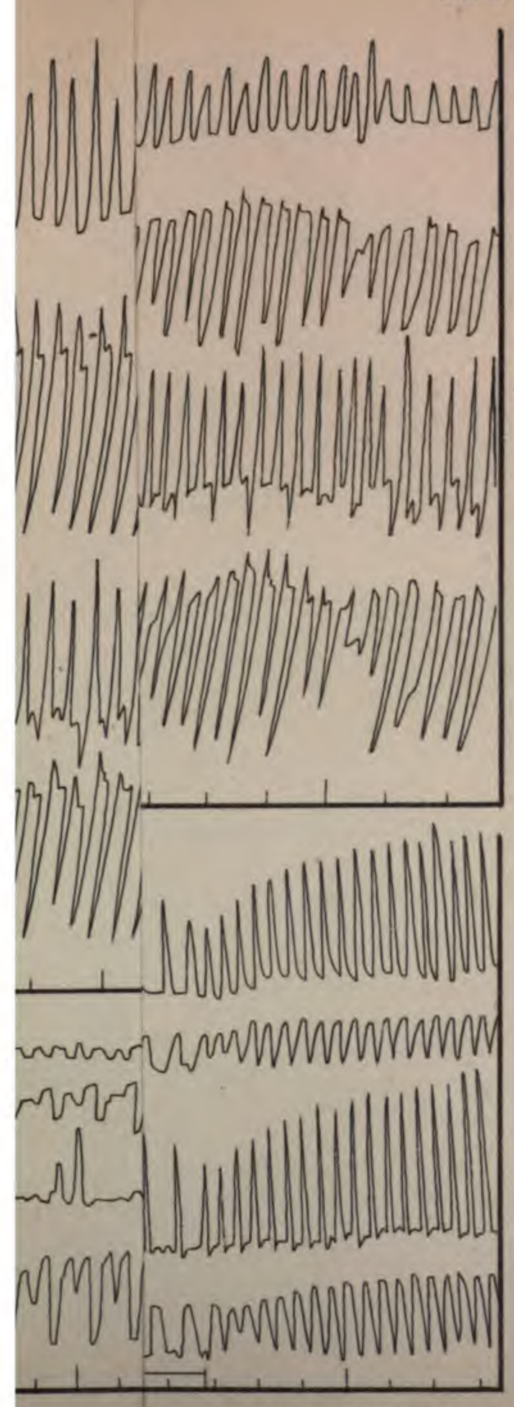
### Tafel VII.

Zwischen den Marken auf der Abscisse Verschluss der Aorta ascendens.

### Tafel VIII.

Fig. 1. Zwischen den Marken auf der Abscisse Verschluss des Stammes der Arteria pulmonalis.
Fig. 2. J. R. 12.


Ph
Taf.1.
ss., math.-n





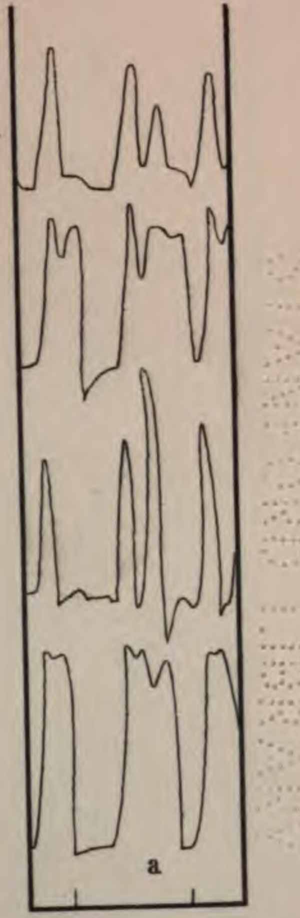
Lith. Anstalt v. J. Barth, Wien.

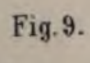
Knc

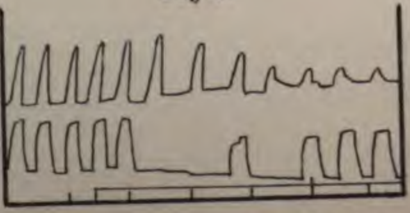




Fig. 6.



Lith. Anstalt v. J. Barth, Wien.

## XXIV. SITZUNG VOM 16. NOVEMBER 1894.

Das c. M. Herr Prof. G. Goldschmiedt übersendet eine im Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag begonnene, im Universitätslaboratorium in Göttingen zu Ende geführte Arbeit des seither verstorbenen Dr. Heinrich Mach, betitelt: »Untersuchungen über Abietinsäure« (II. Mittheilung).

Herr Ingenieur H. Guzmann, Professor an der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz, übermittelt ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität mit der Aufschrift: »Beschreibung und zugehörige Skizzen eines neuen Grundprincipes der Construction von Schiffsrädern und Schiffsschrauben«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. J. Wiesner überreicht den fünften Theil seiner Pflanzenphysiologischen Mittheilungen aus Buitenzorg unter dem Titel: »Studien über die Anisophyllie tropischer Gewächse«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. C. Toldt überreicht eine Abhandlung von Dr. Josef Lartschneider, em. Assistent der II. anatomischen Lehrkanzel an der k. k. Universität in Wien, betitelt: »Die Steissbeinmuskeln des Menschen und ihre Beziehungen zum M. Levator ani und zur Beckenfascie (eine vergleichend anatomische Studie)«.

Herr Prof. Dr. Ed. Lippmann überreicht eine im III. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeit des Herrn Paul Cohn: »Über einige Derivate des Phenylindoxazens«.

## XXV. SITZUNG VOM 29. NOVEMBER 1894.

Der Secretär legt das im Auftrage Sr. k. u. k. Hoheit des durchlauchtigsten Herrn Erzherzog Ludwig Salvators, Ehrenmitgliedes der kaiserl. Akademie, von der Buchdruckerei Heinrich Mercy in Prag übermittelte Druckwerk: »Die Liparischen Inseln. VIII. Allgemeiner Theil« vor.

Ferner legt der Secretär den 44. Jahrgang des Almanach der kaiserl. Akademie für das Jahr 1894 und das erschienene Heft VIII (October 1894), Abtheilung II. a. des 103. Bandes der Sitzungsberichte vor.

Herr Prof. Dr. V. Hilber in Graz dankt für die ihm zur Fortsetzung seiner geologischen Forschungen in der südlichen europäischen Türkei aus den Erträgnissen der Boué-Stiftung bewilligte Reisesubvention; desgleichen dankt Herr Prof. Dr. Ed. Richter in Graz für eine ihm zum Zwecke des Studiums der Terrainformen in der Hochregion des scandinavischen Gebirges von der Akademie gewährte Reisesubvention.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. Alexander Bauer übersendet eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz von Dr. G. v. Georgievics: »Über das Wesen des Färbeprocesses.«

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Beiträge zur Kenntniss der Laubmoosflora des Hochgebirgstheiles der Sierra Nevada in Spanien«, von Prof. Dr. F. v. Höhnel an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

2. »Die Wirkungsweise der Condensatoren im Wechselstromkreise«, von Dr. Gustav Benischke in Innsbruck.
3. Einige Bemerkungen zu J. Finger's Abhandlung: »Das Potential der inneren Kräfte etc. (I.)«, von Prof. Dr. Waldemar Voigt in Göttingen.

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht folgende zwei im I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeiten:

1. »Studien über Quercetin und seine Derivate« (X. Abhandlung), von Dr. J. Herzig.
2. »Über die Einwirkung von Alkalien auf bromirte Phloroglucinderivate«, von J. Herzig und J. Pollak.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit von Herrn Ernst Roithner: »Zur Kenntniss des Äthylenoxydes«.

---

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Erzherzog Ludwig Salvator, Die Liparischen Inseln. VIII. Allgemeiner Theil. Prag, 1894; Folio.

Le Musée Bohême, Système silurien du centre de la Bohême par Joachim Barrande. I[ère] Partie: Recherches Paléontologiques. Continuation éditée par le Musée Bohême. Vol. VIII. Tome I[er]. *Bryozoaires*, *Hydrozoaires* et partie des *Anthozoaires* par Ph. Počta. (Text et 21 Planches.) (De la part du Musée Bohême conformément au désir exprimé par Joachim Barrande dans son testament.) Prague, 1894; 4°.

Haeckel, E., Systematische Phylogenie der Protisten und Pflanzen. I. Theil des Entwurfs einer systematischen Phylogenie. Berlin, 1894; 8°.

---

# SITZUNGSBERICHTE

DER

# KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

## MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIII. BAND. X. HEFT.

ABTHEILUNG III.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER ANATOMIE UND PHYSIOLOGIE DES MENSCHEN UND DER THIERE, SOWIE AUS JENEM DER THEORETISCHEN MEDICIN.

# XXVI. SITZUNG VOM 6. DECEMBER 1894.

Der Vorsitzende, Herr Vicepräsident Prof. E. Suess, gedenkt des Verlustes, welchen die kaiserliche Akademie und speciell diese Classe durch das am 30. November l. J. erfolgte Ableben ihres wirklichen Mitgliedes Sr. Excellenz des Herrn geheimen Rathes Dr. Cajetan Freiherrn von Felder in Wien erlitten hat.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide über diesen Verlust durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Das c. M. Herr Prof. G. Goldschmiedt übersendet zwei Arbeiten aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag:

1. »Bildung von Propyltartronsäuren aus den Dibutyryldicyaniden«, von Prof. Karl Brunner.
2. »Über das Verhalten der Kalksalze einiger aromatischer Äthersäuren bei der trockenen Destillation«, von stud. phil. Eduard Hübner.

Herr Gejza v. Bukowski in Wien übersendet eine vorläufige Notiz über den zweiten abschliessenden Theil seiner Arbeit: »Die levantinische Molluskenfauna der Insel Rhodus«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit: »Über den Phenyläther des Glycolaldehyds«, von Dr. C. Pomeranz.

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Foreau de Courmelles, V. De la vaginite et de son traitement. Paris, 1888; 8°. — Le magnétisme devant la loi. Paris, 1890; 8°. — Précis d'électricité médicale. Technique opératoire des applications médicales. Paris, 1892; 8°. — Revue illustrée de politechnique médicale et chirurgicale. Paris, No. 7, 1892; No. 3, 4, 6, 9, 1893; 8°.

---

# XXVII. SITZUNG VOM 13. DECEMBER 1894.

Der Secretär legt den 61. Band (Jahrgang 1894) der Denkschriften, ferner die aus denselben veranstaltete Collectiv-Ausgabe der Berichte der Commission für Erforschung des östlichen Mittelmeeres (III. Reise) vor.

Herr Prof. Dr. Anton Fritsch in Prag übermittelt die Pflichtexemplare des III. Heftes zum III. Bande (in der Reihe Heft XI) seines mit Unterstützung der kaiserlichen Akademie herausgegebenen Werkes: »Fauna der Gaskohle und der Kalksteine der Permformation Böhmens«. *Paleoniscidae.* I. (Mit Taf. 113—122.)

Das w. M. Herr Hofrath Prof. J. Wiesner übersendet eine Abhandlung von Dr. Julius Pohl, Privatdocent an der k. k. deutschen Universität in Prag: »Über Variationsweite der Oenothera Lamarckiana«.

Das w. M. Herr Prof. L. Pfaundler übersendet eine Abhandlung des Herrn Dr. P. Czermak in Graz: »Über die Temperaturvertheilung längs eines dünnen Drahtes, der von einem constanten Strome durchflossen wird«.

Das c. M. Herr Prof. Zd. H. Skraup übersendet folgende zwei Arbeiten aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz:

1. »Über die Affinität einiger Basen in alkoholischer Lösung«, von Prof. Zd. H. Skraup.
2. »Über das Cinchotenin«, von Dr. Florian Ratz.

Das c. M. Herr Prof. G. Goldschmiedt übersendet folgende zwei Arbeiten aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag:

1. »Über das Verhalten des äthylglycolsauren Kalkes bei der trockenen Destillation«, von Dr. Wilhelm Heinrich Gintl.
2. »Über ein Cyanid und eine Carbonsäure des Isochinolins«, von stud. phil. Berthold Jeiteles.

Der Secretär legt eine von Herrn Victor Lutschaunig. Professor der Schiffbaukunde an der k. k. Akademie für Handel und Nautik in Triest, eingesendete Abhandlung vor, betitelt: »Der Mittelpunkt des hydrostatischen Auftriebes«.

Das w. M. Herr Intendant Hofrath F. Ritter v. Hauer überreicht eine Abhandlung des c. M. Herrn Director Th. Fuchs in Wien: »Über die Natur und Entstehung der Stylolithen«.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. L. Boltzmann in Wien überreicht eine vorläufige Mittheilung über eine von ihm und Herrn G. H. Bryan ausgeführte Arbeit: »Über eine mechanische Analogie des Wärmegleichgewichtes zweier sich berührender Körper«.

Herr Dr. Carl Graf Attems in Wien überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: »Die Myriopoden Steiermarks«.

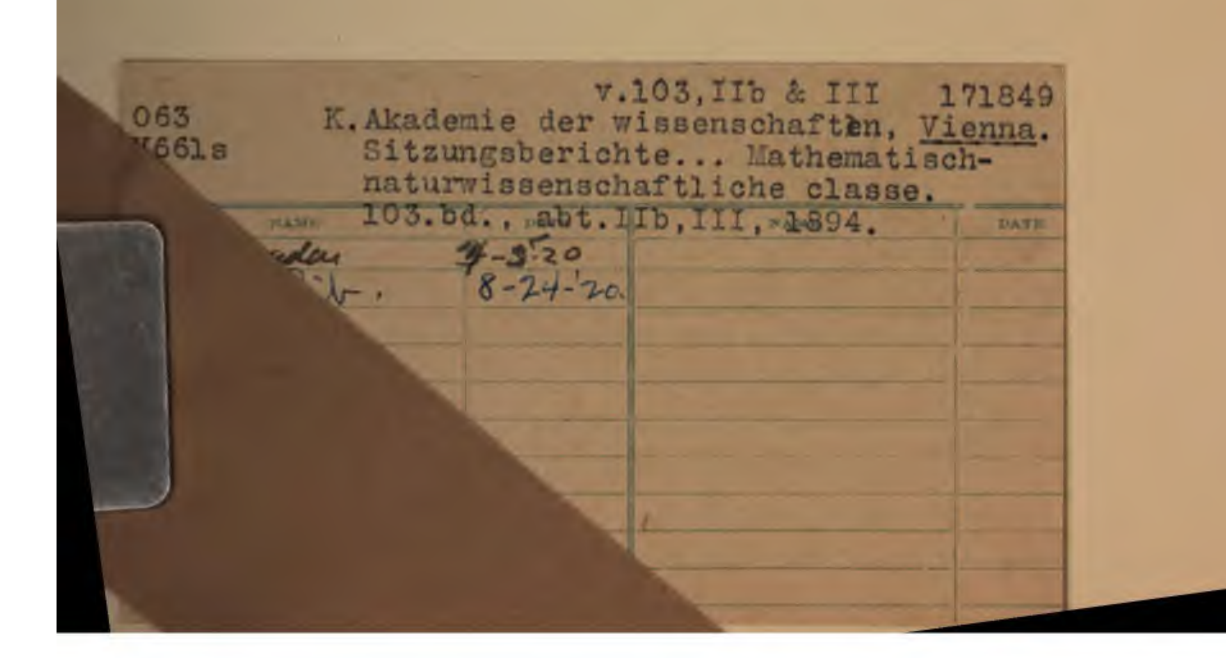
Schliesslich spricht Herr Vicepräsident Prof. E. Suess über den Mond und seine geologische Beschaffenheit.

## Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Lutschaunig, V., Die Definitionen und Fundamentalsätze der Theorie des Gleichgewichtes schwimmender Körper. Eine kritische Besprechung der Stabilitätstheorie der Schiffe. (Mit 11 Tafeln.) Triest, 1894; 8⁰.




Stanford University Libraries
3 6105 007 786 432


v.103,IIb & III 171849
063
K661s
K.Akademie der wissenschaften, Vienna.
Sitzungsberichte... Mathematisch-
naturwissenschaftliche classe.
103.bd., abt.IIb,III, 1894.
NAME
DATE
8-24-'20

